

74. Über die «aus dem Ring»-Claisen-Umlagerung von Naphthalinderivaten

von Martha Müllly¹⁾, Janos Zsindely und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(30. XII. 74)

Summary. When a mixture of (*E*)- and (*Z*)-1-propenylnaphth-2-yl-allylether ((*E/Z*)-5) is heated to 182° only the (*E*)-isomer rearranges to give the 'out-of-ring' product (*E/Z*)-16, (*Z*)-5 remains unchanged. At higher temperature (*Z*)-5 yields 2-methyl-naphtho[2,1-*b*]furane (15) as the main product. The mixture of β -chloro-allyl derivatives (*E/Z*)-6 behaves in a similar way. These findings led us to suspect that the 'out-of-ring' products 16 and 18 are formed by direct [1,5*s*] allyl migration from the starting ethers (*E*)-5 and (*E*)-6. Kinetic measurements made on (*E*)- and (*Z*)-5 and the independently synthesized (*E*)- and (*Z*)-1-allyl-1-propenyl-1-*H*-naphthalen-2-ones ((*E*)- and (*Z*)-17) show however, that the ethers (*E*)-5 and (*E*)-6 undergo a double [3*s*,3*s*] rearrangement (*i.e.* Claisen followed by Cope rearrangement) and hydrogen migration to yield the 'out-of-ring' products (*E/Z*)-16 and (*E/Z*)-18 (Scheme 9).

In the (*Z*)-series steric factors prevent the intermediate naphthalenones (*Z*)-17 and (*Z*)-19 from undergoing the Cope rearrangement and instead, at higher temperature, cleavage of the allyl group occurs (Scheme 11). The isopropenyl derivative 7 behaves in a similar way (Scheme 5).

Rearrangement of (*E/Z*)-1-propenylnaphth-2-yl benzyl ether (8) requires a higher temperature (214°). The nature of the products obtained (Scheme 4) makes the occurrence of a direct sigma-tropic [1,5*s*] shift of the benzyl group very improbable.

In the case of (*E/Z*)-2-propenylnaphth-1-yl allyl ether (10) both isomers rearrange to yield the 'out-of-ring' product 30 and the para-Claisen product 32 (Scheme 7). This experiment also provides evidence against a sigma-tropic [1,5*s*] shift of the allyl group. The same conclusion can be drawn from the thermal behaviour of (*E/Z*)-2-propenylphenyl allyl ether (11) and 6-*t*-butyl-2-propenylphenyl allyl ether (12) where only 11 yields traces of the 'out-of-ring' product 35 (Scheme 8).

Up to this date there is no evidence whatsoever for the existence of a sigma-tropic [1,5*s*] migration of an allyl group from oxygen to carbon.

Thermal rearrangement of (*E/Z*)-1-propenylnaphth-2-yl propargyl ether (9) yields only (*E/Z*)-1-propenyl-benz[*a*]indan-2-one (27) (and its secondary product 28). The mechanism for this reaction is given in Scheme 12.

Treatment of a mixture of (*E/Z*)-18 with base yields the (*Z*)-cyclisation product 2,4-dimethylnaphth[2,1-*b*]oxepine (43) (Scheme 13).

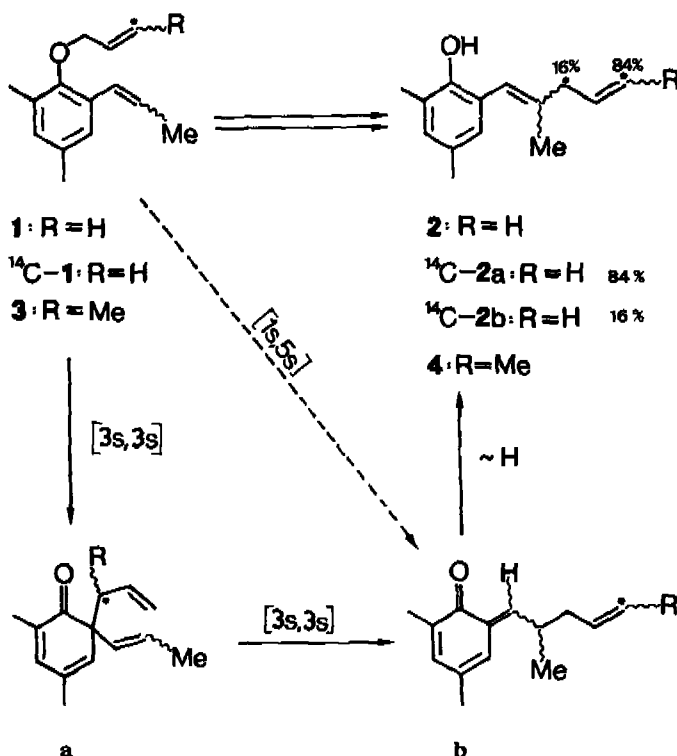
1. Einleitung. -- Im Jahre 1926 beobachteten Claisen & Tietze [1], dass bei mehrstündigem Erhitzen von Allyl-(2,4-dimethyl-6-propenylphenyl)äther (1) auf 177° in 37proz. Ausbeute das «out-of-ring»-Umlagerungsprodukt²⁾ 2,4-Dimethyl-6-(2'-methyl-penta-1',4'-dienyl)-phenol (2) resultierte. Bei der Umlagerung des am C(3') mit ¹⁴C markierten Äthers (¹⁴C-1) entstand zu 43% ein Gemisch der isotopenisomeren Phenole ¹⁴C-2a und ¹⁴C-2b im Verhältnis 84:16 [3]. Die thermische Umlagerung des Crotyläthers von 2,4-Dimethyl-6-propenylphenol (3) gab 23% 2,4-Dimethyl-6-(2'-methyl-hexa-1',4'-dienyl)-phenol (4) [4]. In allen Fällen resultierte

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

²⁾ Dieser Ausdruck wurde erstmals in [2a] verwendet; er bedeutet die Umlagerung des Allylrestes an ein C-Atom einer ortho-oder para-ständigen ungesättigten Seitenkette und wird in der Folge dieser Mitt. mit «aus dem Ring» ins Deutsche übersetzt.

noch 2,4-Dimethyl-6-propenylphenol neben hochsiedenden, nicht phenolischen Produkten. Für die Bildung der Umlagerungsprodukte wurde der Mechanismus einer zweimaligen [3s, 3s]-Umlagerung *via* die Cyclohexa-2,4-dien-1-one **a** und **b**, gefolgt von Enolisierung des zweiten Zwischenproduktes **b** · wahrscheinlich *via* eine [1,5s]-H-Verschiebung [5] – postuliert. Eine [1,5s]-Umlagerung des Allyl- bzw. Crotylrestes in **1** *direkt* zum Dienon **b** würde zum selben Resultat führen^{a)} (vgl. Schema 1).

Schema 1



Die Bildung des Isotopenisomeren **2b** zu 16% zeigt, dass die oben diskutierten Mechanismen noch in geringem Umfang von anderen begleitet werden. Möglich erscheint die Intervention der sog. *o,o'*-Umlagerung [6] und/oder einer Radikalpaar-Geminat-Reaktion [7] (Kreuzversuche [3] machten wahrscheinlich, dass **2** nicht durch Rekombination freier Allyl- und 2,4-Dimethyl-6-propenyl-phenoxy-Radikale entstanden sein konnte). Eine aufgrund der vorliegenden Daten mögliche Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen mit dem Vergleich mit den spezifischen Geschwindigkeiten der im Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther auftretenden [3s, 3s]-Schritte [8] macht wahrscheinlich, dass - bei Gültigkeit des zweimaligen [3s, 3s]-Mechanismus für die «aus dem Ring»-Umlagerung - die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist.

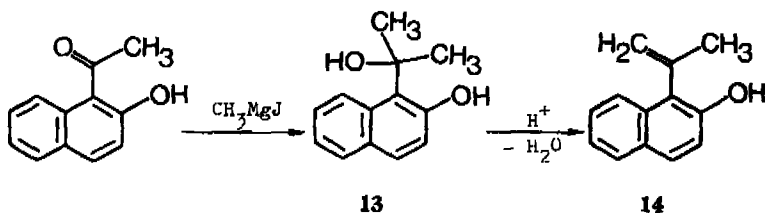
^{a)} Entsprechende [1,5s]-H-O ⇌ C-Verschiebungen verlaufen schon sehr glatt bei Temperaturen um 150° [5].

In ähnlicher Weise (dreimalige [3s,3s]-Umlagerung) wird Allyl-(2,6-dimethyl-4-propenylphenyl)äther beim Erhitzen auf 200° in 2,6-Dimethyl-4-(2'-methyl-penta-1',4'-dienyl)-phenol (ca. 30%) umgewandelt [2a], vgl. auch [2b].

«Aus dem Ring»-Umlagerungen von Allyl-propenyl-naphthyl-äthern sind bisher noch nicht untersucht worden; dasselbe trifft für entsprechende Propargyläther zu. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesem Thema.

2. Synthese der Äther. - Hergestellt wurden die in der Tab. 1 aufgeführten Äther **5** bis **12**. Mit Ausnahme von **7** wurden diese Äther in üblicher Weise aus den entsprechenden, recht unbeständigen Propenyl-naphtholen sowie den 2-Propenyl-phenolen gewonnen. Die Verbindung **7** wurde aus 1-Acetyl-2-naphthol [9] hergestellt (Schema 2): durch Umsatz mit Methylmagnesiumjodid in Äther entstand das sehr unbeständige Naphtholderivat **13**⁴⁾ vom Smp. 98–100°, das unabhängig auch von Carnduff⁵⁾ synthetisiert wurde. Unter Säurekatalyse (2proz. äthanol. Schwefelsäure, 0°) verlor **13** Wasser unter Bildung des farblosen, öligen 1-Isopropenyl-2-naphthols (**14**)⁶⁾. Als Nebenprodukt wurde etwas 1-Methylnaphtho[2,1-b]furan (**15**) (Smp. 59° [11]) erhalten. Mit 2,3-Dichlorpropen und Kaliumcarbonat in Aceton liess sich **14** in den öligen Äther **7** umwandeln.

Schema 2



In der Tab. 1 sind die NMR.-Spektren⁷⁾ der synthetisierten Äther aufgeführt. Die Propenyläther fielen stets als (*E/Z*)-Gemische an. Das (*E/Z*)-Verhältnis wurde aus den NMR.-Spektren abgelesen; im Falle der Äther **5**, **9**, **10**, **11** und **12** wurde es auch gas-chromatographisch bestimmt. Man erhielt übereinstimmende Werte; sie sind in der Tab. 1 aufgeführt. Bemerkenswert aber verständlich ist die unterschiedliche Absorption der Methylgruppe an C(2') in den Äthern **5**, **6**, **8** und **9**: die chemische Verschiebung der Methylprotonen in den *Z*-Verbindungen liegt um 0,44 bis 0,48 ppm bei höherem Feld als diejenige der *E*-Äther.

In der Tab. 2 sind die aus den UV.-Spektren der (*E/Z*)-Gemische und den bekannten (*E/Z*)-Verhältnissen berechneten UV.-Maxima für die reinen (*E*)- und (*Z*)-

⁴⁾ Bei Temperaturen > 50° oder unter Basenkatalyse wurde **13** in 2-Naphthol und Aceton gespalten.

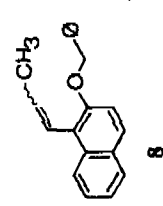
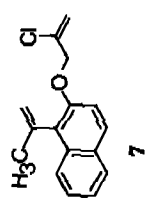
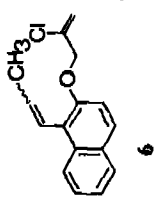
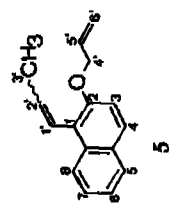
⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. J. Carnduff, Glasgow, bestens für die entsprechende Mitteilung vom Mai 1973.

⁶⁾ Die Verbindung **14** wurde von japanischen Autoren [10] als Festsubstanz vom Smp. 98–100° und der Summenformel C₁₃H₁₂O · H₂O beschrieben. Wahrscheinlich handelt es sich aber um die Verbindung **13**.

⁷⁾ NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz in Tetrachlorkohlenstoff, chemische Verschiebungen (δ in ppm) relativ zu TMS als internen Standard = 0. s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplet, FS = Feinstruktur, br. = breit.

Tabelle 1. Formeln und NMR-Spektren der Äther 5 bis 12

E/2-b) Ver- hältnis	H an C(8)	Aromaten	H an C(3) oder C(4)	H an C(1')	H an C(2') H an C(5')	2H an C(6')	2H an C(4')	CH ₃ an C(2')
74 % E	8,09; dxd J(8,7)=8 J(8,6)=2	7,65-7,00 m	6,85; dxd J(3,4)=9	6,71; d mit FS J(1',2')=16	6,35-5,65 m	5,40-5,00 m	4,32; dxt J(4',5')=5 J(4',6')=2	1,96; dxd J(3',2')=6 J(3',1')=2
26 % Z	7,78; dxd J(8,7)=8 J(8,6)=2	7,65-7,00 m	6,88; dxd J(3,4)=9	6,52; d mit FS J(1',2')=12	6,25-5,75 m	5,50-5,25 2m	4,42; d J(4',6')=1	1,47; dxd J(3',2')=6,5 J(3',1')=2
59 % E	8,05; br d J(8,7)=8,5	7,65-7,05 m	6,77; d J(3,4)=9	6,65; d mit FS J(1',2')=16	6,25-5,75 m	5,50-5,25 2m	4,42; d J(4',6')=1	1,88; dxd J(3',2')=6,5 J(3',1')=2
41 % Z	7,76; br d J(8,7)=8,5	7,65-7,05 m	6,82; d J(3,4)=9	6,53; d mit FS J(1',2')=11,5	6,25-5,75 m	5,50-5,25 2m	4,42; d J(4',6')=1	1,43; dxd J(3',2')=6,5 J(3',1')=2
75 % E	8,07; dxd J(8,7)=8 J(8,6)=2	7,70-7,10 m	6,97; d J(3,4)=9	6,72; br d J(1',2')=16	5,55-4,93 4m	4,52; t J(4',6')=1	4,52; t J(4',6')=1	2,12 ^c ; br s
25 % Z	7,78; dxd J(8,7)=8 J(8,6)=2	7,65-6,85 m	6,95; d J(3,4)=9	6,58; br d J(1',2')=12	6,35-5,85 m	4,86; br s	4,86; br s	1,90; dxd J(3',2')=6 J(3',1')=1,5



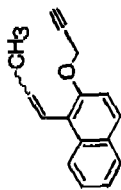
Fortsetzung Tab. 1

E/Z- Ver- hältnis	H an C(8)	Aromaten	H an C(1')	H an C(2') H an C(5')	2H an C(6')	2H an C(4')	CH ₃ an C(2')
67 % E	8,03; br. d J(8,7) = 9	7,65-7,00 m	6,63; dxd J(1',2') = 16 J(1',3') = 2	6,25-5,75 m	2,28 ^d ; J(6',4') = 2	4,54; d J(4',6') = 2	1,93; dxd J(3',2') = 6 J(3',1') = 2
33 % Z	7,74; br. d J(8,7) = 9		6,58; d mit FS J(1',2') = 11				1,45; dxd J(3',2') = 6,5 J(3',1') = 2
90 % E	8,20-7,95 m	7,75-7,15 m	6,83; dxd J(1',2') = 16 J(1',3') = 2	6,40-5,85 m	5,60-5,10 m	4,39; dxt J(4',5') = 5 J(4',6') = 2	1,93; dxd J(3',2') = 6,5 J(3',1') = 2
10 % Z			6,68; d mit FS J(1',2') = 10				1,84; dxd J(3',2') = 7 J(3',1') = 2
90 % E	7,30 ^e ; dxd J(6,5) = 9 J(6,4) = 2	7,05-6,40 m	im Aromaten- bereich	6,35-5,60 m	5,40-5,00 m	4,32; dxt J(4',5') = 5 J(4',6') = 2	1,82; dxd J(3',2') = 6 J(3',1') = 1,5
10 % Z	7,20 ^e ; dxd J(6,5) = 9 J(6,4) = 2						1,78; dxd J(3',2') = 6 J(3',1') = 2
78 % E	-	7,25-6,75 m	6,56; br. d J(1',2') = 16	6,25-5,60 m	5,60-5,05 m	4,30; dxt J(4',5') = 5 J(4',6') = 1,5	1,83; dxd J(3',2') = 6,5 J(3',1') = 1,5
19 % Z	-		6,47; br. d teilweise unter dem E-Signal				1,78; dxd J(3',2') = 6,5 J(3',1') = 1,5

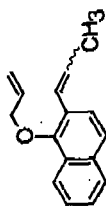
a) Vgl. 7). Kopplungskonstanten in Hz.

b) Aus der rel. Intensität der Signale der Methylgruppe an C(2') bzw. GC.

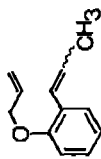
d) Acetylen-H.

e) CH₃ an C(1').

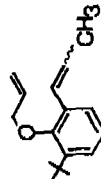
9



10



11



12

Äther **5** und **8** sowie für β -Chlorallyl-(1-isopropenylnaphth-2-yl)äther (**7**) und für (1-Äthyl-naphth-2-yl)-propargyläther zusammengestellt. Man erkennt, dass die (*Z*)-konfigurierten Äther (*Z*-**5** und (*Z*-**8**) praktisch dieselbe UV.-Absorption besitzen wie (1-Äthyl-naphth-2-yl)-propargyläther; dasselbe gilt für den in 1-Stellung eine Iso-propenylgruppe tragenden Äther **7**. Die Konjugation zwischen dem Naphthalin-chromophor und der C, C-Doppelbindung in (*Z*-**5**, (*Z*-**8** und **7** ist demnach praktisch vollkommen unterbunden [12]; dieselbe Situation gilt für (*Z*-**6** und (*Z*-**9**.

Tabelle 2. UV.-Maxima (nm (ϵ)) der Äther *E*- und *Z*-**5**, *E*- und *Z*-**8**, **7** und 1-Äthyl-naphth-2-yl-propargyläther

Formel-Nr.	λ_{\max}	λ_{\max}	$\lambda_{\text{Schulter}}$	$\lambda_{\text{Schulter}}$	λ_{\max}
<i>E</i> - 5	235 (69370)	293 (6640)	-	-	331 (3690)
<i>Z</i> - 5	223 (50380)	282 (5230)	293 (4420)	324 (2020)	334 (2150)
<i>E</i> - 8	235 (61770)	293 (6310)	-	324 (2980)	332 (3290)
<i>Z</i> - 8	233 (71200)	281 (6000)	291 (4840)	325 ^{a)} (2660)	334 (2480)
7	228,5 (70000)	279 (6000)	290 ^{a)} (5060) 268,5 (4680)	317,5 (1810)	331 (1930)
1-Aethyl-naphth-2-yl-propargyläther	230 (79700)	280 (5550)	291,5 ^{a)} (4550) 271 (4430)	320 (1910)	333 (2070)

^{a)} Maximum

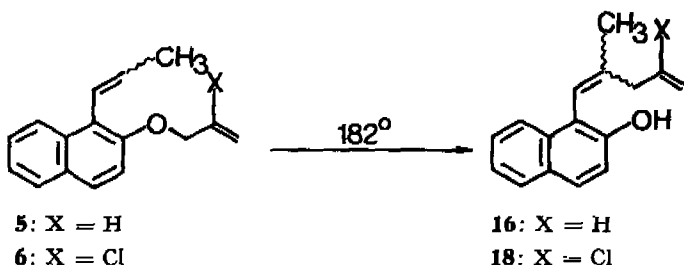
Beim Allyl-((*E*/*Z*)-2-propenylnaphth-1-yl)äther (**10**) beträgt der Unterschied in der NMR.-Absorption der Methylgruppe an C(2') nur 0,05 ppm (Tab. 1); die beiden Äther haben auch praktisch identische UV.-Spektren. Analoges gilt für die beiden Phenyläther **11** und **12**.

3. Thermische Umlagerungen. ... Die thermischen Umlagerungen erfolgten in der Regel durch Erhitzen der in der 50fachen Menge Decan gelösten Äther in evakuierten Bombenrohren aus Pyrex. Das Reaktionsgemisch wurde durch präp. Dünnschichtchromatographie (DC.) mit Pentan/Äther-Gemischen aufgearbeitet; soweit möglich, wurden die Produkte noch durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Anhand von Vorversuchen wurden die Reaktionsbedingungen optimiert.

3.1. *Allyl*-(1-propenylnaphth-2-yl)äther (**5**) mit einem (*E*/*Z*)-Verhältnis von 75:25 gab nach 2stdg. Erhitzen in 47proz. Ausbeute 1-(2'-Methyl-penta-1',4'-dicyl)-2-

naphthol (**16**) als (*E*)- und (*Z*)- Isomerengemisch^{a)} (Schema 2) im Verhältnis 65:35. Die beiden Stereoisomeren liessen sich nicht chromatographisch trennen. Daneben isolierte man 22,6% (*Z*)-**5** (92,5% bzgl. des eingesetzten (*Z*)-**5**) und 13,5% (*E*)-**5** (18% bzgl. des eingesetzten (*E*)-**5**) zurück. Bei analytischen Versuchen lieferte ein Gemisch aus 76,5% (*E*)- und 22,4% (*Z*)-**5** nach 2stdg. Erhitzen neben den Umlagerungsnaphtholen (*E*)- und (*Z*)-**16** 2% an (*E*)-, aber 98% an (*Z*)-**5** zurück (GC.-Analyse). In einem analogen Experiment, diesmal aber mit (*Z*)-**5** als Hauptkomponente (7,9% (*E*)- und 79,5% (*Z*)-**5**^{b)}), erhielt man 96,5% des (*Z*)-Äthers zurück.

Schema 3



Eine quantitative Untersuchung ergab für die Abnahme des (*E*)-Äthers **5** eine Kinetik 1. Ordnung mit $k(182^\circ) = 6,70 \pm 0,30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Gleichzeitig wurde für die Bildungsgeschwindigkeit von (*E/Z*)-**16**, ebenfalls eine Reaktion 1. Ordnung, ein $k(182^\circ) = 4,64 \pm 0,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Im Gegensatz zu (*E*)-**5** ergab der (*Z*)-Äther eine «schlechte» Kinetik 1. Ordnung mit $k(182^\circ) = 1,25 \pm 0,25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Abnahme von (*E*)-**5** erfolgt somit *ca.* 50mal rascher als diejenige von (*Z*)-**5**.

Die Konstitution der Naphthole (*E*)- und (*Z*)-**16** und die Zusammensetzung ihres Gemisches folgen vor allem aus dem NMR.-Spektrum (Tab. 3). Im (*E*)-Isomeren absorbieren die zwei Protonen an C(3') bei relativ tiefem, die Methylgruppe an C(2') bei relativ hohem Feld; beim (*Z*)-Isomeren liegen die Verhältnisse umgekehrt. $\Delta\delta$ beträgt für die zwei Protonen an C(3') 0,34 ppm, für die Methylgruppe an C(2') - wie bei den Äthern (vgl. Tab. 1) - 0,43 ppm. Das UV.-Spektrum des Naphtholgemisches **16** stimmt weitgehend mit demjenigen von 1-Äthyl-2-naphthol überein. Im IR.-Spektrum erkennt man die Absorption von $-\text{CH}=\text{CH}_2$ bei 990 und 915 cm^{-1} . 2stdg. Erhitzen eines Gemisches aus 82,6% (*E*)- und 17,4% (*Z*)-**16** auf 182° führte zu dem thermodynamischen Gleichgewichtsgemisch von 67,2% (*E*)- und 32,8% (*Z*)-**16**; $\Delta G = 0,6 \text{ kcal/mol}$. Zwischenprodukt dieser Isomerisierung ist das ortho-Chinomethanderivat (*Z*)-**37** (vgl. Schema 9), das durch heterolytische oder [1,5]-sigmatropische (vgl. ³⁾) Wasserstoffverschiebung von O auf C entsteht.

Die Umlagerung **5** \rightarrow **16** wurde auch IR.-spektroskopisch verfolgt. Bereits nach einer Erhitzungsdauer von 10 Min. bei 182° trat im Spektrum des Produktgemisches eine schwache Bande bei 1675 cm^{-1} auf, die weder im IR.-Spektrum des Ausgangsäthergemisches noch in dem der Produktnaphthole zu finden ist. Dieser Befund liess

^{a)} Die in den Äthern (*E*)-ständige Methylgruppe an C(2') liegt in den Umlagerungsprodukten in (*Z*)-Konfiguration vor.

^{b)} Das eingesetzte Äthergemisch enthielt 9,4% an thermisch stabilem 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]-furan (**15**), das nach längerem Stehen aus dem Äther **5** entsteht.

vermuten, dass die Bande von einem Dienon-Zwischenprodukt stammen könnte. Die in Frage kommenden 1-Allyl-1-(*E/Z*)-propenyl-1H-naphthal-2-one ((*E*)- und (*Z*)-**17**) wurden deshalb synthetisiert (Umsetzung von Natrium-1-propenyl-2-naphtholat ((*E/Z*)-Verhältnis = 70:30) mit Allylbromid in Benzol [13]); durch anschließende Säulenchromatographie konnten (*E*)- und (*Z*)-**17** getrennt und in Ausbeuten von 47,5 bzw. 11% rein erhalten werden. Beide Naphthalone liessen sich in kleinen Portionen bei 95–100°/0,005 Torr unzersetzt destillieren; sie stellen farblose Öle dar. Die Konstitution von (*E*)- und (*Z*)-**17** ergibt sich aus den IR.-Banden bei jeweils 1670 cm⁻¹ (CCl₄) und den NMR.-Spektren (Tab. 4). Die Zuordnung (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomer beruht auf den gut sichtbaren Signalen der Propenylprotonen an C(1') bei 6,06 bzw. 5,99 ppm mit $J(1', 2') = 15,5$ bzw. 11 Hz. Im (*Z*)-Isomeren absorbiert die Methylgruppe an C(2') bei relativ hohem Feld ($\Delta\delta = 0,67$ ppm), was auf eine starke Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem π -System des Aromaten und der Carbonylgruppe hinweist.

Das Naphthalon (*E*)-**17** lagert bereits bei 90° in die Naphthole (*E/Z*)-**16** ((*E/Z*)-Verhältnis = ca. 1:1) um. Aus kinetischen Untersuchungen ergaben sich die folgenden extrapolierten Aktivierungsparameter: $\Delta H^\ddagger(182^\circ) = 22,4 \pm 2,7$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger(182^\circ) = -16 \pm 2$ c.u.; für die Umlagerung (*E*)-**17** \rightarrow (*E/Z*)-**16** lässt sich ein $k(182^\circ)$ von $4,4 \times 10^{-2}$ s⁻¹ errechnen.

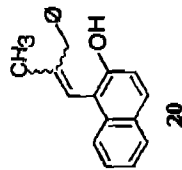
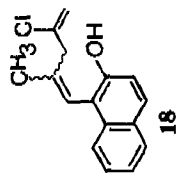
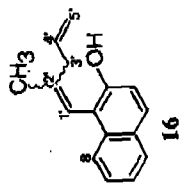
Völlig anders verhält sich dagegen das (*Z*)-Naphthalon (*Z*)-**17**: die Geschwindigkeitskonstante seiner Umlagerung in den Äther (*Z*)-**5** hat den Wert $k(182^\circ) = 2,02 \pm 0,12 \times 10^{-3}$ s⁻¹. Es konnte kein Naphthol **16** nachgewiesen werden, hingegen traten Spuren (<0,5%) von 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**15**) auf. Im Gleichgewicht bei 182° beträgt das Verhältnis (*Z*)-**5**/*Z*)-**17** 97:3. Dieses Gleichgewichtsverhältnis wurde auch beim Erhitzen des Äthers (*Z*)-**5** (im Gemisch mit (*E*)-**5**) erreicht (GC.-Analyse). Für die Absorption bei 1675 cm⁻¹ in den IR.-Spektren der Produktgemische ist also vermutlich nur das (*Z*)-Naphthalon verantwortlich.

3.2. β -Chlorallyl-(1-propenyl)naphth-2-yl)äther (**6**) wurde als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis 59:41 eingesetzt. Die Erhitzungsdauer musste auf 10 Std. erhöht werden. Aus dem Umlagerungsgemisch isolierte man in 42proz. Ausbeute 1-(4'-Chlor-2'-methyl-penta-1',4'-dienyl)-2-naphthol ((*E/Z*)-**18**) in Form eines (*E/Z*)-Gemisches von 73:27 (Schema 3), 5% (8% vom eingesetzten) (*E*)-**6**, 27% (66% der eingesetzten Menge) (*Z*)-**6** sowie 8% 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**15**). Die drei letztgenannten Verbindungen fielen in Form eines nicht trennbaren Gemisches an. Weitere Erhitzung dieses Präparates (10 Std.) gab 7,3% des Naphthols **18**, 56% (*Z*)-**6** im Gemisch mit 19% Naphthofuran **15**. Auch durch analytische Kontrollversuche wurde gezeigt, dass vom eingesetzten (*Z*)-Äther nach 10stdg. Erhitzen noch 65–73% vorhanden waren, während der (*E*)-Äther praktisch vollständig verschwunden war (GC.-Analyse). Aus kinetischen Versuchen liess sich für die Abnahme von (*E*)-**6** ein $k(183^\circ) = 1,30 \pm 0,08 \times 10^{-4}$ s⁻¹ bestimmen. Für den (*Z*)-Äther wurde $k(183^\circ) = 3,15 \pm 0,10 \times 10^{-6}$ s⁻¹ gefunden. (*E*)-**6** nimmt somit – ähnlich wie (*E*)-**5** – beim Erhitzen ca. 40mal rascher ab als das entsprechende (*Z*)-Isomere. Für die Bildungsgeschwindigkeit des Furans **15** aus (*Z*)-**5** wurde ein $k(183^\circ)$ von $2,4 \pm 0,3 \times 10^{-6}$ s⁻¹ ermittelt.

Bei dem erhaltenen (*E/Z*)-Naphthol **18** handelt es sich um das thermodynamisch kontrollierte Gemisch ($\Delta G = 0,9$ kcal/mol). Die Zusammensetzung des **18**-Gemisches

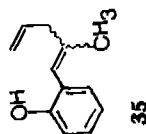
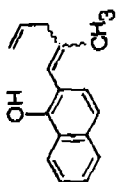
Tabelle 3. N.M.R.-Spektren^{a)} der Pentadienylphenoln 16, 18, 20, 30 sowie des Phenols 35

E/Z- Ver- hältnis	Aromaten	H an C(1')	H an C(4)	2H an C(5') und -OH	2H an C(3')	CH ₃ an C(2')
65 % E	7,75-7,00 m	6,22; br s		6,15-4,75; m	2,95; dxd J(3',4') = 7 J(3',5') = 1	1,51; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
35 % Z		6,17; br s			2,61; dxd J(3',4') = 7 J(3',5') = 1	1,94; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
79 % E	7,80-7,00 m	6,40; br s	--	5,45-5,00 m	3,28; br s	1,57; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
21 % Z					2,95; br s	2,05; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
70 % E	7,90-6,80 m	6,36; br s	--	5,10; s (-OH)	3,63; br s	1,58; s mit FS
30 % Z				5,23; s	3,24; br s	1,96; s mit FS



Fortsetzung Tab. 3

E/Z- ^{b)} Ver- hältnis	Aromaten	H an C(1')	H an C(4)	2H an C(5') und -OH	2H an C(3')	CH ₃ an C(2')
70 % E	8,25-8,00 m; H an C(8) 7,75-6,85 m; 5H	6,25; br s	6,10-5,55 m	5,40-4,85 m	2,95; br d J(3',4') = 7	1,68; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
30 % Z					2,77; br d J(3',4') = 7	1,93; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
70 % E	7,15-6,60 m	6,14; br s	6,05-5,40 m	5,20-4,65 m	2,92; br d J(3',4') = 6	1,67; d J(CH ₃ ,1') = 1,5
30 % Z					2,76; br d J(3',4') = 6	1,91; d J(CH ₃ ,1') = 1,5



a) Vgl. 7). Kopplungskonstanten in Hz. b) Aus der rel. Intensität der Signale der Methylgruppe an C(2') bzw. GC.

Tabelle 4. NMR.-Spektren^{a)} der Naphthalone (E)-17, (Z)-17 und (Z)-19

	Aromaten u. H an C(4)	H an C(3)	H an C(1')	H an C(2') H an C(5') 2H an C(6')	2H an C(4')	CH ₃ an C(2')
	7,40-7,20 m	5,99; d J(3,4) = 10	5,46; dxq J(1',2') = 15,5 J(1',3') = 1,5	5,40-4,65 m	3,15; dxq 2,62; dxq J(gem) = 14 J(4',5') = 6	1,62; dxq J(3',2') = 6 J(3',1') = 1,5
	7,45-7,15 m	6,06; d J(3,4) = 10	5,81; dxq J(1',2') = 11 J(1',3') = 1,5	5,65-4,65 m	2,77; dxq 2,55; dxq J(gem) = 13,5 J(4',5') = 7	0,95; dxq J(3',2') = 7 J(3',1') = 1,5
	7,40-7,00 m	6,14; d J(3,4) = 10	5,73; dxq J(1',2') = 11 J(1',3') = 1,5	5,55-5,25 m	3,31; d 2,89; d J(gem) = 14	0,97; dxq J(3',2') = 7 J(3',1') = 1,5

^{a)} Vgl. 7). Kopplungskonstanten in Hz.

folgt aus den spektralen Daten (vgl. exper. Teil), namentlich dem NMR.-Spektrum (Tab. 3).

Bei GC.-Analyse des durch präp. DC. gereinigten und destillierten Naphthols **18** liessen sich in geringer Menge (<2%) zwei leichter flüchtige Substanzen nachweisen. Die eine konnte als 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**15**) gas-chromatographisch identifiziert werden. Eine sehr schwache IR.-Bande bei 1675 cm⁻¹ im Spektrum des **18**-Präparates legte nahe, dass es sich bei der zweiten Verbindung um ein Dienon handeln könnte. Aus einem grösseren Ansatz gelang es durch aufwendige DC., die unbekanntete Verbindung **19** in der Naphtholfraktion **18** auf 20% anzureichern. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten dieses Präparates mit denjenigen von früher gewonnenem Naphthol **18** liess sich **19** als das (*Z*)-**17** entsprechende 1- β -Chlorallyl-1-(*Z*)-propenyl-1*H*-naphthal-2-on identifizieren (NMR. vgl. Tab. 4). Die Ausbeute an (*Z*)-**19** bezogen auf eingesetztes (*Z*)-**6** beträgt ca. 1%. Da sich keine spektroskopischen Hinweise auf das Vorhandensein des Furans **15** ergaben, wird angenommen, dass **15** erst unter GC.-Bedingungen (vgl. exper. Teil) thermisch aus (*Z*)-**19** gebildet wird. Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, dass das Naphthol **18** nicht in **15** umgewandelt wird. Die Umwandlung (*Z*)-**19** \rightarrow **15** wurde bei 130° UV.-spektroskopisch verfolgt und ein ungefähre $k(130^\circ)$ -Wert von $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. Eine Rückumlagerung in den Äther (*Z*)-**6** konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden (vgl. Diskussion).

3.3. Benzyl-(1-propenyl-naphth-2-yl)äther (**8**) musste zur Erzielung einer Umsetzung höher erhitzt werden als der entsprechende Allyläther **5**. Nach 5stdg. Erhitzen des aus 75% (*E*)- und 25% (*Z*)-Isomeren zusammengesetzten Äthers **8** auf 213° erhielt man die in Schema 4 aufgeführten Produkte. Der (*Z*)-Äther wurde praktisch quantitativ zurückisoliert; vom ursprünglich vorhandenen (*E*)-Äther liessen sich noch 40% zurückerhalten, d. h. die Reaktionsprodukte sind ausschliesslich aus (*E*)-**8** entstanden. Es sind dies 4% 1-(2'-Benzyl-prop-1'-enyl)-2-naphthol (**20**)¹⁰ in Form des (*E*/*Z*)-Gemisches 30:70, 1% 1-Propenyl-2-naphthol¹⁰, 2,5% 1-(2'-Benzyl-propyl)-2-naphthol (**21**), 8,5% 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**15**) und 6% eines unidentifizierten, unstabilen Produktes. Die Konstitution von **20** und **21** folgt aus den spektroskopischen Daten (NMR.-Spektrum von **20** siehe Tab. 3).

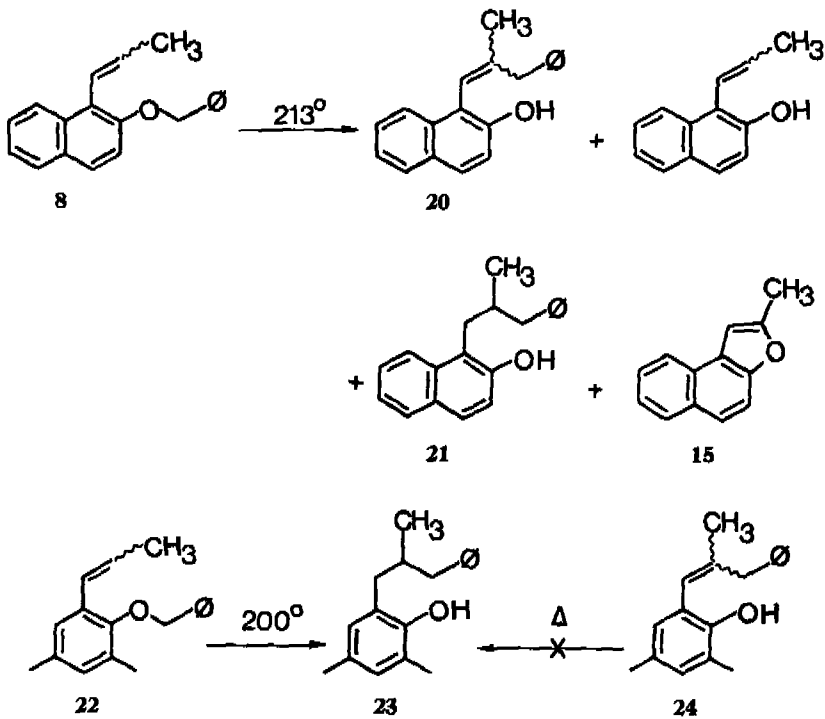
21 ist das Analogon zu 2-(2'-Benzylpropyl)-4,6-dimethyl-phenol (**23**), das beim Erhitzen von Benzyl-2-propenyl-(4,6-dimethyl-phenyl)äther (**22**) auf 200–210° in ca. 20% Ausbeute neben Polymeren entstand [14]. 2-(2'-Benzyl-prop-1'-enyl)-4,6-dimethyl-phenol (**24**) – das **20** entsprechende Phenol – wurde beim Erhitzen auf 200° nicht in **23** umgewandelt [14] (vgl. Schema 4).

3.4. β -Chlorallyl-(1-isopropenyl-naphth-2-yl)äther (**7**) lieferte nach 14stdg. Erhitzen auf 217° ein Gemisch aus 41% 1-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**25**), 7% 3-Äthyl-1-methyl-1*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran (**26**) und 24,5% 1-Isopropenyl-2-naphthol (Schema 5); ferner waren noch 7% unreagerter Äther **7** vorhanden.

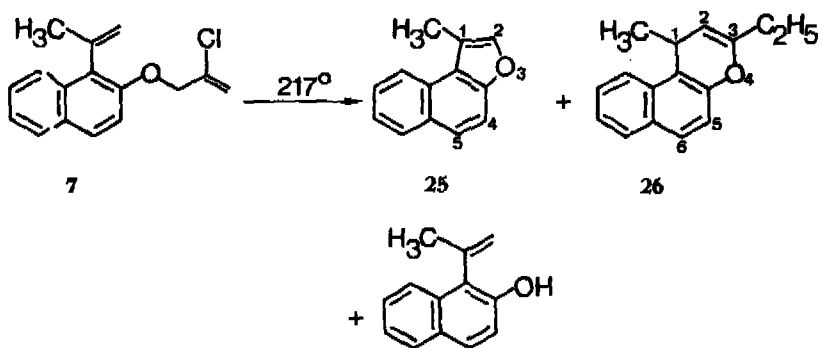
Das Naphthofuran **25** wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat [11] identifiziert. Das Naphthopyran **26** liess sich nicht von **25** abtrennen. Man erhielt ein Gemisch, das 35% des Pyrans enthielt; aus dem NMR.-Spektrum konnte

¹⁰) Die beiden Substanzen liessen sich nicht trennen.

Schema 4



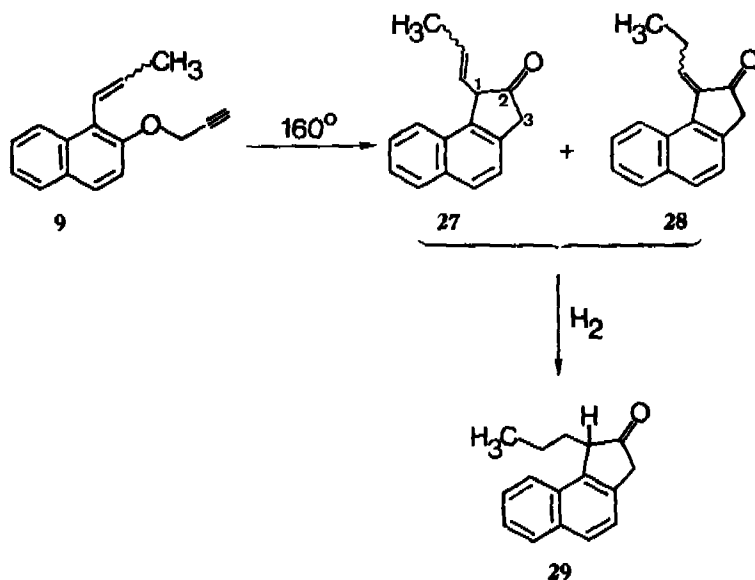
Schema 5



die Konstitution von **26** abgeleitet werden. Die folgenden Signale sind relevant: 7,01 ppm (*d*; *J* = 9 Hz, H an C(5) oder C(6)), 4,81 ppm (br. *d*; *J* = 2 Hz, H an C(2)), 4,3–3,9 ppm (*m* des H an C(1)), Signale der Äthylgruppe an C(3) bei 2,24 ppm (*q*) und 1,17 ppm (*t*) sowie für die Methylgruppe an C(1) bei 1,36 ppm (*d*; *J* = 7 Hz).

3.5. Propargyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther (**9**) ((*E/Z*)-Verhältnis = 67:33) wurde durch 20stdg. Erhitzen auf 160° in die sehr empfindlichen Indanone **27** und **28** übergeführt, die nur schlecht voneinander getrennt werden konnten und zudem als (*E/Z*)-Gemische anfielen (Schema 6).

Schema 6



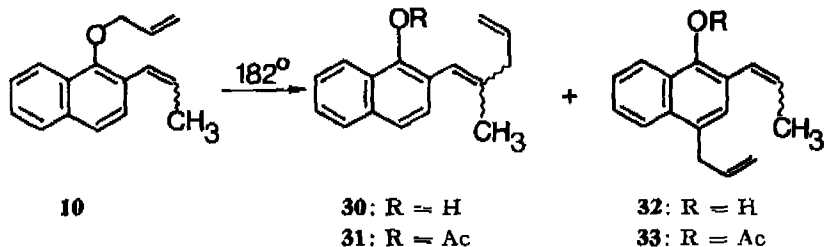
Die den Indanonen zugewiesenen Konstitutionen stehen mit den spektralen Daten in Einklang. **27**: $M^{\ddagger} = 222\ m/e$, IR.-Bande (CCl_4) bei $1755\ \text{cm}^{-1}$ (charakteristisch für β -Indanone [15]); zwei d ($J(\text{gcm}) = 23\ \text{Hz}$) für die beiden H-Atome an C(3) und zwei Methylsignale (d) bei 1,95 und 1,65 ppm der beiden Stereoisomeren. **28**: $M^{\ddagger} = 222\ m/e$; IR.-Bande (CCl_4) bei $1730\ \text{cm}^{-1}$ (vgl. 1-(4'-Brom-benzyliden)-2-indanon: $\nu_{\text{CO}} = 1725$ bzw. $1710\ \text{cm}^{-1}$ (für *E*- bzw. *Z*-Isomer, CHCl_3) [16], 1-Benzhydryliden-3-phenyl-2-indanon: $\nu_{\text{CO}} = 1705\ \text{cm}^{-1}$ (KBr) [17]).

In einem zweiten Experiment wurde das Umlagerungsgemisch katalytisch hydriert. Man erhielt in 53,5proz. Ausbeute 1-Propyl-benz[e]indan-2-on (**29**) vom Smp. 69–70°: das UV.-Spektrum von **29** ist identisch mit demjenigen von 1-Methyl-benz[e]indan-2-on [15c]; auch die Lagen der korrespondierenden NMR.-Signale stimmen überein. Die Stellung der Propylgruppe folgt aus mechanistischen Überlegungen (siehe Schema 12). **28** stellt zweifellos ein während der Umlagerung oder der Aufarbeitung entstandenes Folgeprodukt von **27** dar.

Aus kinetischen Experimenten lässt sich abschätzen, dass (*E*)-**9** mit $k(160^\circ) = 5,5 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ im Vergleich zum (*Z*)-Äther mit $k(160^\circ) = 1,2 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ 4,5mal sich rascher umlagert als (*Z*)-**9**.

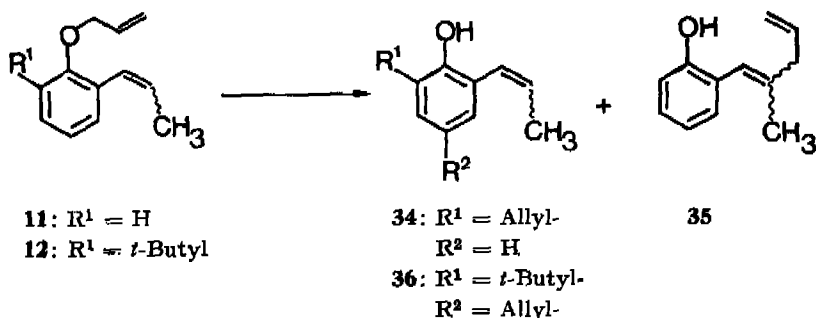
3.6. *Allyl*-(2-propenyl)naphth-1-yl)äther (**10**), der aus 90% (*E*)- und 10% (*Z*)-Isomeren zusammengesetzt war, gab nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 183° , gefolgt von Acetylierung¹¹) 24,5% 2-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-1-naphthylacetat (**31**), 46% 4-Allyl-2-propenyl-1-naphthylacetat (**33**), 8% unidentifizierte Produkte sowie 6,5% (*Z*)-**10** und 10,5% (*E*)-**10** (Schema 7). Auch hier reagierte der (*E*)-Äther (nur *ca.* um den Faktor 2) rascher als das (*Z*)-Isomere. Die Konstitution von **30** und **32** bzw. derer Acetate **31** und **33** ergibt sich aus den NMR.-Spektren (NMR.-Spektrum von **30** siehe Tab. 3). Hydrierung von **32** ergab 2,4-Dipropyl-1-naphthol, das identisch war mit unabhängig synthetisiertem Material.

Schema 7



3.7. *Allyl-(2-propenylphenyl)äther* (**11**), bestehend aus 90% (*E*)- und 10% (*Z*)-Isomeren, wurde 3 Std. auf 213° erhitzt. Die Aufarbeitung gab neben 3,5% Ausgangsäther (ca. 70% (*E*)- und 30% (*Z*)-Isomeres enthaltend), 45,8% 6-Allyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-**34**), 8% 6-Allyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-**34**), 3,5% 2-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-phenol (**35**) sowie 2% 2-Propenylphenol (Schema 8). Die Konstitution dieser Produkte ergab sich aus den spektralen Daten; das NMR-Spektrum von **35** ist in Tab. 3 aufgeführt. (*E*)-**11** reagiert ca. um den Faktor 1,5 rascher als (*Z*)-**11**.

Schema 8



3.8. *Allyl-(6-*t*-butyl-2-propenylphenyl)äther* (**12**), enthaltend 78% (*E*)- und 19% (*Z*)-Isomeres, lieferte nach 22 Std. bei 155° 21,7% 4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-**36**), 20% 4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-**36**), 2% 6-Allyl-2-propenylphenol (**34**) als (*E/Z*)-Gemisch und 30% eines Gemisches, das unter anderem 18% (*E*)- und 12% (*Z*)-**12** enthielt (GC.-Analyse) (vgl. Schema 8).

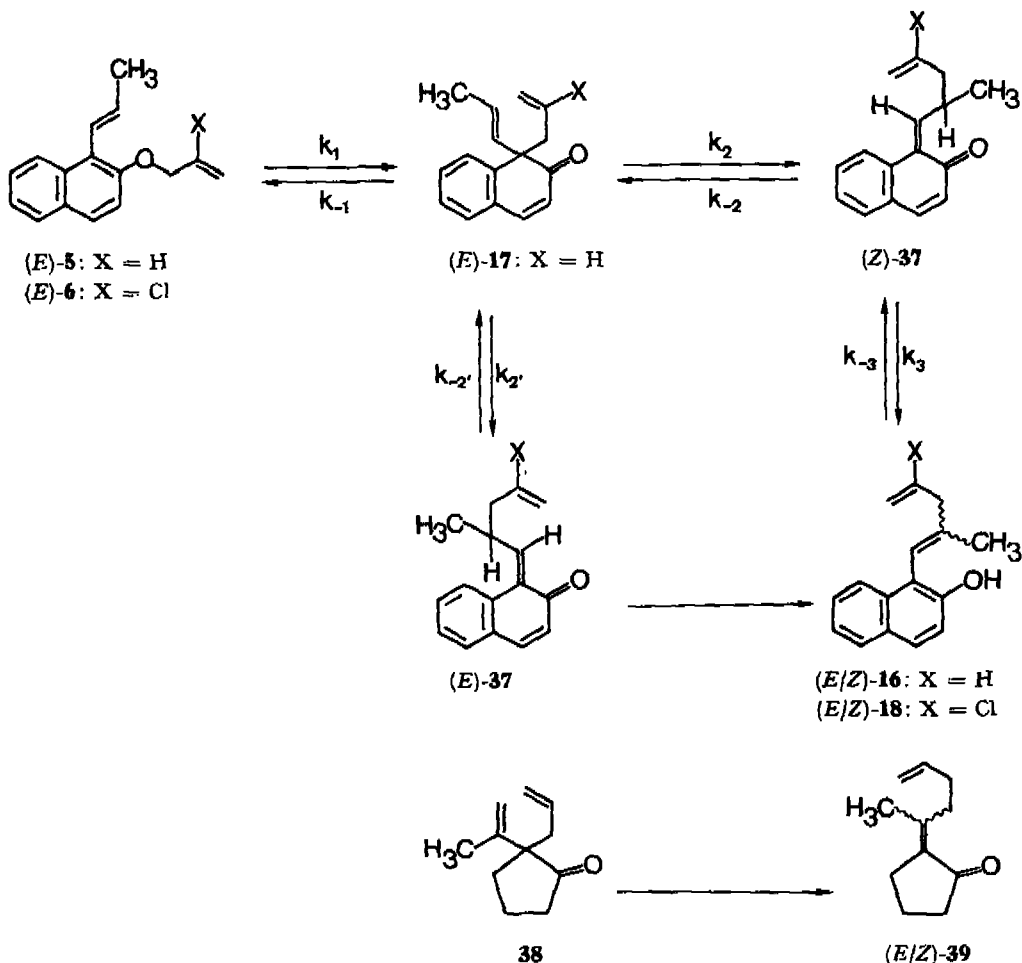
Die Konstitution der angegebenen Produkte folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten (siehe exper. Teil); (*E*)-**12** reagiert etwa doppelt so rasch wie die (*Z*)-Verbindung.

Diskussion. - Die angeführten Versuche zeigen, dass beim Erhitzen auf 182° eines Allyl-((*E/Z*)-1-propenyl)naphth-2-yl)äther-Gemisches ((*E/Z*)-**5**) nur die (*E*)-Komponente in einer Ausbeute von 62% (bezogen auf die (*E*)-Komponente) in die isomeren (*E/Z*)-1-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-2-naphthole ((*E/Z*)-**16**) umgelagert wird; der (*Z*)-Äther bleibt unter diesen Bedingungen praktisch unverändert. Ähnlich verhält sich das β -Chlorallyläther-Gemisch (*E/Z*)-**6**. Aus (*E*)-**6** resultiert bei 183° in

¹¹⁾ Die bei der Umlagerung entstehenden Naphthole **30** und **32** sind sehr oxydationsempfindlich.

78% ein Gemisch aus (*E/Z*)-**18**, während (*Z*)-**6** teilweise in 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]-furan (**15**) überführt wird. Die Ergebnisse mit den (*E*)-Äthern lassen sich aufgrund des in *Schema 9* formulierten Umlagerungsmechanismus erklären.

Schema 9



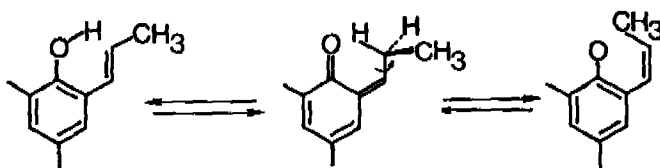
Danach geht (*E*)-**5** zunächst eine [3*s*,3*s*]-Claisen-Umlagerung zum (*E*)-Dienon (*E*)-**17** ein, das durch eine nachfolgende [3*s*,3*s*]-Cope-Umlagerung in das (*Z*)-Chinoman-Zwischenprodukt (*Z*)-**37** übergeführt wird. Letzteres gibt durch Enolisierung, wahrscheinlich *via* eine sigmatropische [1,5]-H-Verschiebung, die Endprodukte **16**. Ein analoger Mechanismus kann für die Umwandlung des β -Chlorallyläthers (*E*)-**6** formuliert werden. Für die Gültigkeit dieses Reaktionsschemas sprechen vor allem kinetische Argumente.

Beim Erhitzen verschwinden (*E*)-**5** und (*E*)-**6** nach einer Kinetik 1. Ordnung mit $k(182^\circ)$ von $6,70 \pm 0,30 \times 10^{-4}$ bzw. $1,30 \pm 0,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Korrespondierend damit wurde für die Bildungsgeschwindigkeit der Naphthole (*E/Z*)-**16** aus (*E*)-**5** ein $k(182^\circ)$

von $4,65 \pm 0,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die kleine Differenz ist wahrscheinlich auf die thermische Empfindlichkeit der Naphthole (*E/Z*)-16 zurückzuführen. Das Verhältnis von 0,69 stimmt mit der Ausbeute an isolierten (*E/Z*)-16 überein.

Welcher ist nun der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionsfolge? Für die [1,5s]-H-Verschiebung von O auf C im 2,4-Dimethyl-6-(*E*)-propenylphenol (Schema 10) lässt sich aus den angegebenen Aktivierungsparametern [5c] eine spezifische Reaktionsgeschwindigkeit von $1,73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für 182° ermitteln. Da aber das Gleichgewicht ganz auf Seite der Phenole liegt, muss die spezifische Geschwindigkeit der Enolisierung wesentlich grösser sein als diejenige der Ketonisierung. Daraus ist zu schliessen, dass auch $k_3 \gg 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ist (Schema 9).

Schema 10



Auf jeden Fall stellt die Geschwindigkeit der sigmatropisch verlaufenden [1,5s]-H-Verschiebung von (*Z*)-37 aus die untere Grenze der Enolisierungsgeschwindigkeit dar.

Wie unter 3.1. bzw. 3.2. erwähnt, liess sich im Reaktionsgemisch von (*E/Z*)-5 IR.-spektroskopisch in sehr geringer Menge ein 1*H*-Naphthal-2-on als Zwischenprodukt nachweisen bzw. aus dem Erhitzungsgemisch von (*E/Z*)-6 isolieren. Beide Naphthalone erwiesen sich aber als zur (*Z*)-Reihe gehörend. Aus diesen Versuchen konnte kein schlüssiger Hinweis auf das intermediäre Auf- oder Nichtauftreten eines (*E*)-Propenyl-naphthalons als Zwischenprodukt gezogen werden. (*E*)-17 wurde deshalb synthetisiert; Erhitzen von (*E*)-17 auf 117° gab praktisch nur ein (*E/Z*)-16-Gemisch im Verhältnis ca. 1:1 und Spuren (0,2–0,8%) (*E*)-5 ($k_{-1} < k_2/100$).

Das Auftreten von (*Z*)-37 liess sich nicht beobachten, woraus in Übereinstimmung mit den früheren Abschätzungen folgt, dass $k_3 \gg k_2$ ist. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von k_2 liessen sich die Aktivierungsparameter der Reaktion (182°) (*E*)-17 → (*E/Z*)-16 $\Delta H^\ddagger = 22,4 \pm 2,7 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -16 \pm 2 \text{ e.u.}$ bestimmen. Es lässt sich damit errechnen, dass sich das Naphthalon (*E*)-17 bei 182° mit einer spezifischen Geschwindigkeit $k_2(182^\circ) = 4,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, d.h. ca. 100mal rascher als (*E*)-5, umlagert, daraus folgt auch $k_{-1} < k_1$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umlagerung (*E*)-5 → (*E/Z*)-16 ist somit die Claisen-Umlagerung des Äthers zum Naphthalon. (*E*)-17 und (*Z*)-37 stellen kurzlebige Zwischenprodukte dar¹²⁾. Die Naphthole 16 und 18 erleiden bei 182° durch [1,5s]-H-Verschiebungen eine (*E/Z*)-Isomerisierung. Wie angeführt, ist $k_3 \gg k_1$. Es lässt sich aufgrund der für das 2,4-Dimethyl-6-(*E*)-propenylphenol [5c] angegebenen spezifischen Geschwindigkeit für die [1,5s]-H-Verschiebung und des Befundes, dass Allyl-2-naphthyläther die thermische Claisen-Umlagerung um den Faktor ca. 10 rascher eingeht als Allylphenyläther, vermuten, dass k_3 eher grösser ist als k_1 . Das gefundene Produktverhältnis

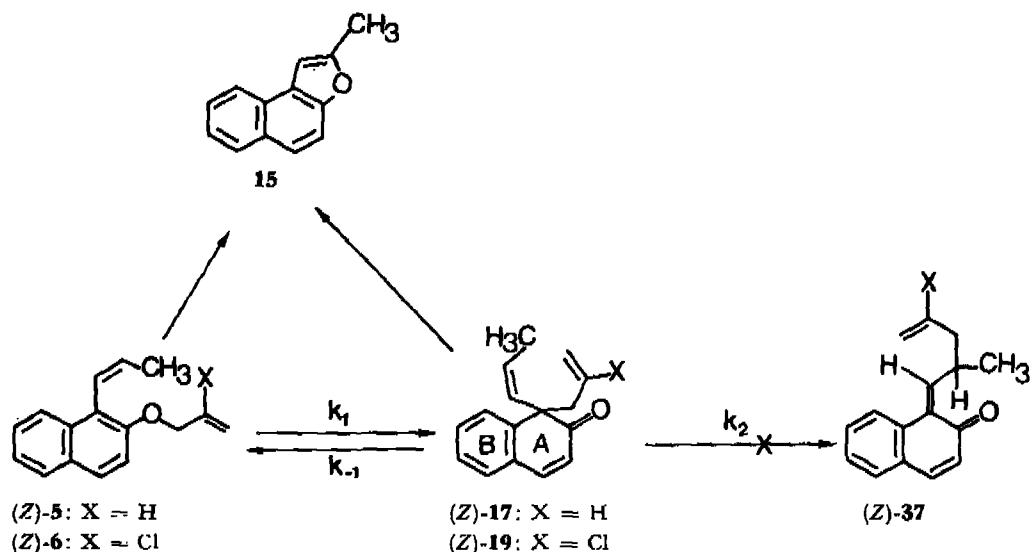
¹²⁾ Aus den Geschwindigkeitskonstanten lässt sich berechnen, dass die Konzentration von (*E*)-17 nach 6% Umsatz bei 182° einen maximalen Wert von 1,4% erreicht [18].

von 70% (*E*)- und 30% (*Z*)-Isomerem ($\Delta G = 0,6$ kcal/mol) dürfte somit thermodynamisch kontrolliert sein. In Übereinstimmung damit gab ein Gemisch aus 83% (*E*)- und 17% (*Z*)-**16** nach 2stdg. Erhitzen auf 182° das gleiche (*E/Z*)-**16**-Gemisch wie aus der Umlagerung von (*E*)-**5** (70/30). Das aus der Umlagerung von (*E*)-**17** resultierende (*E/Z*)-**16**-Gemisch (*ca.* 1:1) ist demnach, zum Teil wenigstens, kinetisch kontrolliert.

Zum Vergleich mit k_2 wurde die spezifische Geschwindigkeit der (irreversiblen) thermischen Umlagerung von 2-Allyl-2-isopropenyl-cyclopentanon (**38**) [19] in (*E/Z*)-2-(1'-Methyl-pent-4'-enyliden)-cyclopentanon ((*E/Z*)-**39**) bei 182° in Decan gemessen. Der gefundene Wert von $1,45 \pm 0,05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ¹³⁾ ist um 3 bis 4 Zehnerpotenzen grösser als $k(182^\circ) \approx 10^{-6}$ bis 10^{-7} s^{-1} für *Cope*-Systeme, die keine zusätzliche Aktivierung durch eine benachbarte Carbonylgruppe aufweisen¹⁴⁾. Der gefundene $k_2(182^\circ)$ -Wert ($4,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) liegt also in einem vernünftigen Bereich.

Wie Modelle zeigen, besteht im alternativen *Cope*-Umlagerungsprodukt von (*E*)-**17**, nämlich (*E*)-**37**, infolge der Wechselwirkung zwischen dem peri-H an C(8) und dem Zentrum C(2') eine starke sterische Hinderung. k_2 sollte viel kleiner sein als k_1 , und der Weg von (*E*)-**5** zu (*E/Z*)-**16** *via* (*E*)-**37** dürfte bedeutungslos sein. Die oben gegebene Analyse gilt zweifellos auch für die Umlagerung von (*E*)-**6** in (*E/Z*)-**18**. Das β -ständige Chloratom im Allylrest sollte das Verhältnis der verschiedenen spezifischen Geschwindigkeiten nicht stark verändern. $k_1(182^\circ)$ für (*E*)-**6** beträgt $1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und ist somit nur um den Faktor 5 kleiner als $k_1(182^\circ)$ für (*E*)-**5**.

Schema 11



¹³⁾ Die β -ständige Methylgruppe in **38** sollte, wie aus den in [20] aufgeführten Daten für die Umlagerungsgeschwindigkeit von Allylphenyläthern hervorgeht, die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht beeinflussen. Dasselbe gilt für den Effekt einer γ -ständigen Methylgruppe.

¹⁴⁾ Folgende Werte lassen sich für die spezifische Geschwindigkeit von *Cope*-Umlagerungen zum Vergleich heranziehen (182°): (*E*)-Hepta-1,5-dien: $2,6 \times 10^{-7}$, (*Z*)-Hepta-1,5-dien: 1×10^{-7} [21], 3,3-Dimethyl-hexa-1,5-dien: $3,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [22]. Auf der anderen Seite lagern sich 3,3-Dicyano- oder 3-Äthoxycarbonyl-3-cyano-hexa-1,5-diene mit $k(182^\circ) = 3 \times 10^{-3}$ bis $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ um [23].

Es stellt sich hier die Frage, warum (*Z*)-5 die Umlagerung in (*E/Z*)-16 nicht eingeht. Die Antwort gibt das thermische Verhalten des Naphthalons (*Z*)-17 (*Schema* 11). Dieses gab beim Erhitzen auf 182° ein Gleichgewichtsgemisch bestehend aus 97% Äther (*Z*)-5 und 3% Naphthalon (*Z*)-17 (*Schema* 11); $K = 32$. Es entstand kein (*E/Z*)-16. Für k_{-1} liess sich ein Wert von $2,02 \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermitteln. Für k_1 ergibt sich dann $6,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist zwar eine Zehnerpotenz kleiner als die spezifische Geschwindigkeit k_1 der Umlagerung des Äthers (*E*)-5; die Claisen-Umlagerungsstufe der Umwandlung von (*Z*)-5 kann aber nicht für das Nichtauftreten von (*E/Z*)-16 verantwortlich gemacht werden. In Übereinstimmung damit steht der schon früher erwähnte Befund, wonach in den Erhitzungsgemischen von (*E/Z*)-5 bzw. (*E/Z*)-6 sich die entsprechenden (*Z*)-Naphthalone (*Z*)-17 bzw. (*Z*)-19 nachweisen lassen. Das Ausbleiben von 16 beim Erhitzen von (*Z*)-5 ist somit auf das Unvermögen von (*Z*)-17 zurückzuführen, die Cope-Umlagerung analog (*E*)-17 \rightarrow (*Z*)-37 einzugehen. Für die Cope-Umlagerung sind bisher einzig sesselartige aktivierte Komplexe (S) und – im allgemeinen energetisch weniger günstige – wannenartige aktivierte Komplexe (W) nachgewiesen worden [24] [25] [5a]. Bei substituierten Hexa-1,5-dienen gibt es jeweils zwei S- und W-Übergangszustände, die sich durch pseudo-äquatoriale (*e*) bzw. pseudo-axiale (*a*) Lage der Substituenten unterscheiden. Im Falle der Cope-Umlagerung von 17 ist noch zu berücksichtigen, dass einmal die Allylgruppe in bezug auf den Ring A pseudo-axial bzw. pseudo-äquatorial angeordnet ist. Insgesamt sind also acht in ihrer Konformation und ihrem Energieinhalt verschiedene aktivierte Komplexe zu betrachten. Diese werden symbolisiert durch S und W, durch die *e* und *a* (pseudo-äquatoriale bzw. pseudo-axiale Stellung des Allylrestes im Naphthalon) und durch *E* und *Z* (Konfiguration der 1,1'-Doppelbindung im Produkt 37). Für die acht aktivierten Komplexe ergeben sich die folgenden Symbole: *SaE*, *SaZ*, *SeE*, (*Z*)- oder (*E*)- *SeZ*; *WaE*, *WaZ*, *WeE*, *WeZ*. Alle Übergangszustände, die das (*Z*)-Symbol besitzen, führen definitionsgemäss zu (*Z*)-37. Eine Analyse ergibt, dass die Methylgruppe des (*Z*)-Propenylrestes in (*Z*)-17 in allen aktivierten Komplexen starke sterische Wechselwirkungen verursacht: in den aktivierten Komplexen mit dem (*Z*)-Symbol interferiert diese Methylgruppe mit der Carbonylgruppe bzw. mit dem Ring A. In den aktivierten Komplexen mit dem (*E*)-Symbol interferiert die Methylgruppe mit dem peri-ständigen H an C(8) und der α -Methylengruppe des Allylrestes bzw. im Komplex *WeE* mit dem Ring B. Relativ am energieärmsten wären die zu (*Z*)-37 führenden Übergangszustände *SaZ* und *SeZ*. In *SaZ* besteht starke Abstossung zwischen der Methyl- und der Carbonylgruppe und zwischen einem H der Methylengruppe des Allylrestes und dem H an C(8). In *SeZ* besteht ebenfalls Methyl/Carbonyl-Wechselwirkung sowie eine solche zwischen H an C(8) und H an C(1'). Diese Wechselwirkungen sind offenbar so gross, dass Konkurrenzreaktionen der Cope-Umlagerung von (*Z*)-17 den Rang ablaufen: bei 182° tritt rasche Rückumlagerung zum Äther (*Z*)-5 ein, d.h. bei dieser Temperatur bleibt der Äther (*Z*)-5 praktisch unverändert. Die (*Z*)-17 \rightarrow (*Z*)-5-Umlagerung erfolgt schon bei 130°. Beim Erhitzen des Äthers (*Z*)-5 (im Gemisch mit (*E*)-5) auf 250° tritt offenbar eine homolytische Abspaltung des Allylrestes und eine Umwandlung (Cyclisierung des 1-Propenyl-naphthoxyls gefolgt von H-Abspaltung) zu 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (15) ein. Erhitzen des reinen (*Z*)-5, aus (*Z*)-17 erhalten, auf 245° während 60 Min. gab neben Spuren von (*E/Z*)-16 3% Ausgangsäther (*Z*)-5

und 10% 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (15) als Hauptprodukt. Die homolytische Abspaltung des Allylrestes kann sowohl von (*Z*)-5 bzw. (*Z*)-6 wie von (*Z*)-17 bzw. (*Z*)-19 ausgehen. Der um *ca.* 3 kcal/mol grösseren C-O-Bindungsenergie in (*Z*)-5 bzw. in (*Z*)-6 gegenüber der C-C-Bindungsenergie in (*Z*)-17 bzw. (*Z*)-19 steht die viel stärkere Population der Äther (*Z*)-5 bzw. (*Z*)-6 gegenüber (ΔG von (*Z*)-5 - (*Z*)-17 beträgt 2,5 kcal/mol).

Es bleibt noch zu diskutieren, weshalb das Gleichgewicht (*Z*)-5 \rightleftharpoons (*Z*)-17 stark auf Seite des Äthers liegt ($K(182^\circ) = 32$), während für das 1-Allyl-1-methyl-1*H*-naphthal-2-on/Allyl-(1-methylnaphth-2-yl)äther-Gleichgewicht ein $K(200^\circ) = 0,5$ (Äther/Dienon) ermittelt wurde [26]. Für das System Allyl-(1-allylnaphth-2-yl)äther/1,1-Diallyl-1*H*-naphthal-2-on fand man $K(195^\circ) = 1$ [27].

Aus den früher gegebenen Werten für das thermische Verhalten von (*E*)-17 lässt sich für $k_{-1}(182^\circ)$, d. h. für die spezifische Geschwindigkeit der Umwandlung des Naphthalons in den Äther (*E*)-5 ein Wert von $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Da $k_1(182^\circ)$ für dieses System $6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ beträgt, ergibt sich für das Gleichgewicht (*E*)-5 \rightleftharpoons (*E*)-17 ein Wert von *ca.* 0,25. Diese Gleichgewichtskonstante liegt also im Bereich der oben angeführten Systeme, obwohl beim Übergang (*E*)-5 \rightarrow (*E*)-17 die Konjugation der Propenylgruppe mit dem aromatischen Ring aufgehoben wird. Weshalb liegen die Verhältnisse beim Paar (*Z*)-5 \rightleftharpoons (*Z*)-17 so verschieden?

Eine Analyse von (*Z*)-17 ergibt, dass auch in der günstigsten Konformation mit pseudo-äquatorialer (*Z*)-Propenylgruppe sterische Abstossungen zwischen der Methylgruppe 3' und dem peri-H bzw. dem an C(1) haftenden Substituenten (Allyl- bzw. Ketogruppe) auftreten. Beim Fehlen dieser Wechselwirkungen sollten die (*Z*)-Äther (*Z*)-5, (*Z*)-6 sowie der β -Chlorallyl-(1-isopropenyl-naphth-2-yl)äther (7) eher rascher die *Claisen*-Umlagerung eingehen als die entsprechenden (*E*)-Äther, da in den ersteren die Konjugation zwischen der Propenylgruppe und dem Naphthalin-system weitgehend unterbunden ist (vgl. Kap. 2 und Tab. 2).

Nach dem vorangehend gesagten überrascht es nicht, dass β -Chlorallyl-(1-isopropenyl-naphth-2-yl)äther (7) kein «aus-dem-Ring»-Umlagerungsprodukt gab, sondern nur offensichtliche Folgeprodukte einer radikalischen Spaltungsreaktion (siehe *Schema 5*). Komplexe Reaktionen sind für das Entstehen des Naphthopyrans 26 verantwortlich.

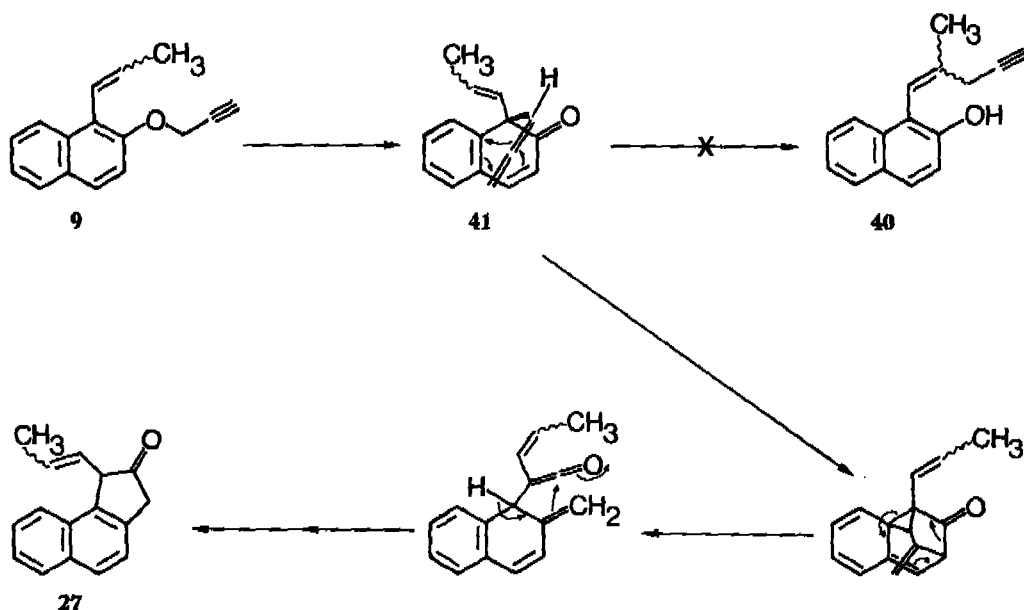
Das unterschiedliche Verhalten von (*E*)- und (*Z*)-5 bezüglich der Bildung von 16 führte am Anfang der Untersuchung zur Arbeitshypothese, dass eine [1,5s]-Allylwanderung vom Sauerstoff an C(2') wohl in (*E*)-5, aus sterischen Gründen aber nicht in (*Z*)-5 möglich wäre. Aus diesen Gründen hat man auch den Benzyl-((*E*/*Z*)-1-propenyl-naphth-2-yl)äther (8) ((*E*/*Z*)-Verhältnis 3:1) erhitzt (*Schema 4*). Da nur sehr wenig des erwarteten Umlagerungsproduktes 20 und dies zusammen mit seinem Dihydroderivat 21 entstand, ist auch hier eine Radikalreaktion viel wahrscheinlicher.

Zusammenfassend ergibt sich, dass keinerlei Evidenzen für das Vorkommen einer [1,5s]-Wanderung von Allyl- bzw. Benzyl-Resten bei der Thermolyse von Allyl- bzw. Benzyl-(2-vinylphenyl)äthern vorliegen. Die Bildung der «aus dem Ring»-Umlagerungsprodukte basiert auf einer *Claisen*- und einer *Cope*-Umlagerung.

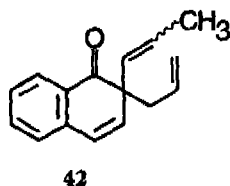
Propargyläther scheinen keine «aus dem Ring»-Umlagerung einzugehen. So liefert das Gemisch von Propargyl-(1-(*E*/*Z*)-propenyl-naphth-2-yl)äther (9) gemäss dem nachstehenden *Schema 12* (vgl. [15b] [15c] [28] [29]) das Indanon 27 bzw. sein

Folgeprodukt **28** (vgl. *Schema 6*); das «aus dem Ring»-Umlagerungsprodukt **40** wurde nicht gefunden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von Reaktionen dieser Art ([15b] [28] [29]) ist die *Claisen*-Umlagerung zum Naphthalon **41**; damit ist verständlich, dass die (*E*)-Verbindung (*E*)-**9** 4,5mal rascher umlagert als das (*Z*)-Isomere.

Schema 12



Beim Allyl-(2-propenylnaphth-1-yl)äther (**10**) wirkt sich die verschiedene Konfiguration der Propenylgruppe erwartungsgemäss viel schwächer aus als beim isomeren 2-Naphthyläther **5**. Die Produkte der Umlagerung beider Äther **10** sind die Naphthole **30** und **32** (*Schema 7*), die zweifellos *via* das Naphthalon **42** entstanden sind. Der (*E*)-Äther wird etwa doppelt so rasch zu **42** umgelagert wie das (*Z*)-Isomere. Der «aromatische» *Cope*-Umlagerungsschritt **42** → **32** überwiegt gegenüber dem «aus dem Ring»-Prozess (**42** → **30**) um den Faktor 2.

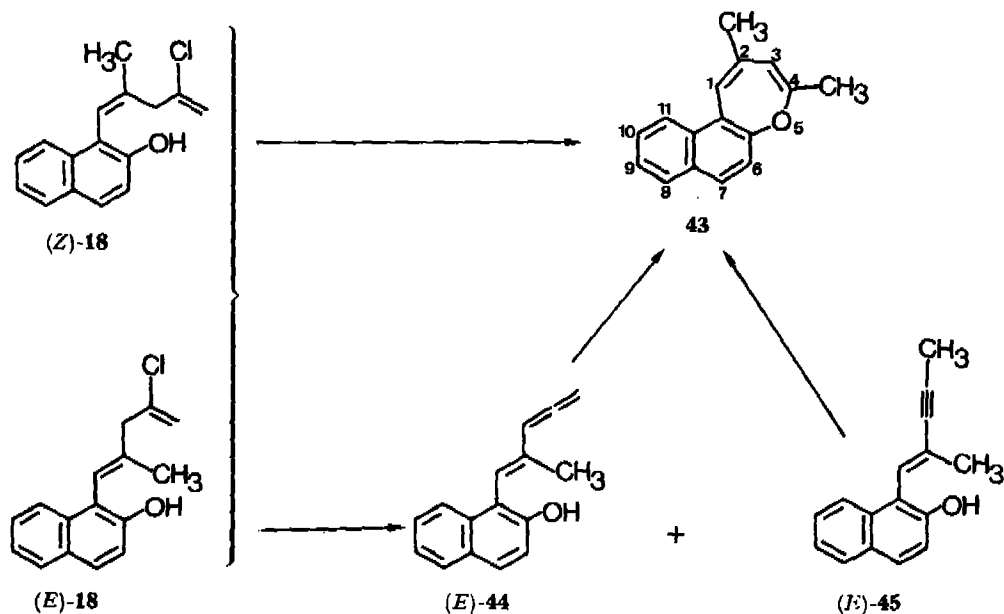


Auch die Erhitzungsversuche von Allyl-(2-propenylphenyl)äther (**11**) und Allyl-(6-*t*-butyl-2-propenylphenyl)äther (**12**) bedürfen zur Erklärung der aufgefundenen Produkte keiner Annahme einer [1,5*s*]-Allylvorschiebung (*Schema 8*, Kap. 3.7. und 3.8.). Beim Erhitzen von **11** entstanden **34** und das «aus dem Ring»-Umlagerungsprodukte **35** im Verhältnis von 15:1. Dieses Verhältnis entspricht etwa demjenigen (**9**) von 2-Allyl-6-äthylphenol/4-Allyl-2-äthylphenol beim Erhitzen von 2-Äthyl-

phenyl-allyläther [30] und stellt somit ein weiteres Indiz gegen die direkte [1,5]-Umlagerung in die Seitenkette dar.

Anhang. – Es wurde versucht, ausgehend von (*E/Z*)-**18** (*E/Z*-Verhältnis = 73:27) durch Behandlung mit Base zu 2,4-Dimethyl-naphth[2,1-*b*]oxepin (**43**) zu gelangen. Mit Kalium-*t*-butylat in Äther bei Raumtemperatur entstanden 20% des gesuchten Oxepins **43** als gelbliche Kristalle vom Smp. 68,1–68,6° (Hexan) sowie ein Gemisch aus dem instabilen Allen (*E*)-**44** und dem empfindlichen, aber isolierbaren Acetylen (*E*)-**45**. Beim Erhitzen von (*E*)-**45** mit Kaliumcarbonat in Sulfolan auf 200°, wobei (*Z/E*)-Isomerisierung *via* [1,5]-H-Verschiebung möglich ist, entstand **43** in ca. 20% Ausbeute (GC.). Die Konstitution der erwähnten Verbindungen folgte aus den spektralen Daten; die Signale der ¹H-NMR.- und ¹³C-NMR.-Spektren wurden anhand von Spektren bekannter 1-Benzoxepine zugeordnet [31] [32].

Schema 13



Wir danken Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, Herrn Prof. Dr. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren und Herrn H. Trohofer und seinen Mitarbeitern für Analysen und IR.-Spektren.

M. M. dankt der *Monsanto Research S.A.*, Zürich, und dem *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium. Die Arbeit wurde auch in grosszügiger Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [33]. – UV.-Spektren (sofern nicht anders angegeben) in 99proz. Äthanol. – IR.-Spektren in CCl₄ oder als Film. – NMR.-Spektren: vgl. Fussnote 7 im theoretischen Teil. – Dünnschichtchromatogramme (DC.) auf Polygram Sil N–HR/UV₂₅₄-Kieselgelplatten (*Macherey-Nagel*). Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an XE-60- bzw.

Emulphor/ H_2PO_4 -Kolonnen nach Grob [34], Verdampferblocktemperatur 190–200°, H_2 -Druck 0,2 und 0,3 atü. Umlagerungen in Pyrexbomben, die durch Spülen mit Chromschwefelsäure- oder Detexlösung und heissem Wasser gereinigt und im Hochvakuum getrocknet wurden.

1. Herstellung der Allyl- bzw. Propargyl-aryläther. - 0,1 mol des entsprechenden Phenols, 0,11 mol des entsprechenden Allyl- bzw. Propargylbromids oder -chlorids und 0,11 mol frisch geglühtes Kaliumcarbonat wurden in 100 ml trockenem Aceton in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Der Verlauf der Reaktion wurde mit DC. oder GC. verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde abgenutscht, eingedampft und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nicht umgesetztes Phenol wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Claisenlauge abgetrennt. Nach dem Neutralwaschen trocknete man über Natriumsulfat, filtrierte und dampfte das Lösungsmittel ab. Die rohen Äther wurden durch präp. Säulenchromatographie an Kieselgel, Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

2. Umlagerung der Allyl-aryläther in die entsprechenden Allyl-phenole bzw. -naphthole. - 2.1. *1-Allyl-2-naphthol*. Allyl-2-naphthyläther wurde ohne Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum während 2 Std. auf 160° erhitzt. Das entstandene Allylnaphthol wurde bei 125°/0,01 Torr destilliert und aus Petroläther umkristallisiert; Smp. 54,6–55,2° (Lit.: Smp. 55° [35]); Ausbeute 78,5% (bezogen auf eingesetztes 2-Naphthol). - IR. (CCl_4): 3610, 3520, 1630, 1600, 1255. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,75–6,65 (m; 6 arom. H); 6,20–5,50 (m; H an C(2')); 5,05 (s; OH); 5,05–4,65 (m; 2H an C(3')); 3,60 ($d \times t$; $J(1', 2') = 6$ Hz, $J(1', 3') = 1$ Hz, 2H an C(1')).

$C_{13}H_{12}O$ (184,23) Ber. C 84,74 H 6,56% Gef. C 84,48 H 6,44%

2.2. *2-Allyl-1-naphthol*. Herstellung nach [36]. Farbloses Öl vom Sdp. 176°/15 Torr (Lit.: Sdp. 171°/12 Torr [36]), Ausbeute 94,5%. Umkristallisation aus Petroläther ergab farblose Kristalle vom Smp. 36,9–37,3°. - IR. (CCl_4): 3610, 3515, 1575, 1390, 1265, 1000, 920, 890. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 8,15–7,75 (m; 1 arom. H an C(8) (peri-H)); 7,60–6,95 (m; 4 arom. H); 6,83 (d ; $J(3, 4) = 9$ Hz, 1 arom. H an C(3)); 6,05–5,25 (m; H an C(2')); 5,37 (s; OH); 5,05–4,65 (m; 2H an C(3')); 3,17 (br. d ; $J(1', 2') = 6$ Hz, 2H an C(1')).

$C_{13}H_{12}O$ (184,23) Ber. C 84,74 H 6,56% Gef. C 85,07 H 6,63%

2.3. *2-Allyl-6-t-butylphenol*. Herstellung nach [6b]. Farbloses Öl vom Sdp. 120°/15 Torr (Lit.: Sdp. 80–88°/0,3 Torr [30]), Ausbeute 85%. - IR. (CCl_4): 3530, 3080, 2950, 1440, 1420, 1205, 1000, 940. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,15–6,25 (m; 3 arom. H); 6,15–5,35 (m; H an C(2')); 5,15–4,65 (m; 2H an C(3')); 4,90 (s; OH); 3,14 ($d \times t$; $J(1', 2') = 6$ Hz, $J(1', 3') = 1$ Hz, 2H an C(1')); 1,23 (s; $C(CH_3)_3$ an C(6)).

$C_{13}H_{18}O$ (190,28) Ber. C 82,05 H 9,54% Gef. C 82,34 H 9,71%

3. Isomerisierung der Allylphenole zu den entsprechenden Propenylphenolen und anschliessende Verätherung nach 1. - *Allgemeine Arbeitsvorschrift nach [37]*: 0,05 mol des entsprechenden Allylphenols wurden in 100 ml einer bei RT. ges. methanolischen Kalilauge gelöst. Im Stickstoffstrom wurde das Methanol abdestilliert bis die Innentemperatur 120° betrug. Nach 6stdg. Erhitzen auf 120° wurde abgekühlt. Das erstarrte Reaktionsgemisch wurde in 2N Schwefelsäure aufgelöst und mehrmals mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde neutral gewaschen und eingedampft. Nach Reinheitsprüfung durch DC. oder GC. (Abwesenheit von Allylphenol) wurden die sauerstoffempfindlichen Propenylphenole in der Regel direkt nach 1. veräthert¹⁸⁾. Zwei der Propenylphenole wurden charakterisiert: (*E/Z*)-*1-Propenyl-2-naphthol*: Farbloses Öl vom Sdp. 80°/0,005 Torr, das später in der Kälte kristallisierte, Smp. ca. 70°. - IR. (CCl_4): 3530, 1622, 1600, 1470, 1390, 1205, 1140, 980; (KBr): 810, 740. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,80–6,85 (m; 6 arom. H); 6,50 (br. d ; $J(1', 2') = 16$ Hz, H an C(1') (E)); 6,40 (br. d ; $J(1', 2') = 12$ Hz, H an C(1') (Z)); 6,20–5,55 (m; H an C(2')); 5,65 (s; OH (E)); 5,23 (s; OH (Z)); 1,90 ($d \times d$; $J(3', 2') = 6$ Hz, $J(3', 1') = 2$ Hz, CH_3 an C(2') (E)); 1,50 ($d \times d$; $J(3', 2') = 6$ Hz, $J(3', 1') = 2$ Hz, CH_3 an C(2') (Z)). (*E/Z*)-Verhältnis = 70:30. - (*E/Z*)-*6-t-Butyl-2-propenylphenol*: Farbloses Öl vom Sdp. 95°/0,005 Torr. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,15–6,40 (m; 3 arom. H); 6,15–5,55 (m; je H an C(1') und C(2')); 5,05 (s; OH); 1,76 (br. d ; $J(3', 2') = 5$ Hz, CH_3 an C(2')); 1,20 (s; $C(CH_3)_3$ an C(6)). (*E/Z*)-Verhältnis = 90:10.

¹⁸⁾ Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Allylphenol.

3.1. *Allyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-5). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/20% Äther, Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bei RT., farbloses Öl, das sich unter Destillationsbedingungen (120°/0,005 Torr) leicht zersetzt. Ausbeute 63,5%. - UV. vgl. Tab. 2. - IR. (CCl₄): 1590, 1508, 1260, 1217, 920; (CS₂): 1260, 1240, 1215, 920, 800, 740. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 74:26. - MS.: 224 (M⁺, 62), 183 (100), 168 (28), 165 (26), 155 (96), 139 (21), 128 (19), 115 (25), 41 (42), 39 (38).

C₁₈H₁₈O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,75 H 7,42%

3.2. *β-Chlorallyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-6). Nach Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan, Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bei RT., schwach gelbliches Öl, das bereits bei Destillationsbedingungen (120°/0,005 Torr) umgelagert wird. Ausbeute 81,5%. - UV. vgl. Tab. 2. - IR. (CCl₄): 3060, 3020, 2920, 1625, 1510, 1220, 1085, 890; (CS₂): 1215, 1080, 965, 885, 800, 740. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 59:41. - MS.: 260 (M⁺, 17), 258 (M⁺, 46), 183 (100), 168 (22), 165 (21), 155 (81), 153 (20), 152 (20), 139 (17), 128 (15), 115 (22), 39 (30).

C₁₈H₁₆ClO (258,75) Ber. C 74,28 H 5,85 Cl 13,70% Gef. C 74,21 H 5,78 Cl 13,89%

3.3. *Benzyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-8). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/20% Äther, Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bei RT., schwach gelbliches Öl, das sich bei Destillation (145°/0,005 Torr) zersetzt. Ausbeute 78%. - UV. vgl. Tab. 2. - IR. (Film): 1595, 1515, 1270, 1250, 1225, 1030, 975, 810, 750, 740, 700. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 75:25. - MS.: 274 (M⁺, 22), 183 (49), 168 (10), 155 (25), 139 (9), 128 (8), 115 (8), 91 (100).

C₂₀H₁₈O (274,36) Ber. C 87,55 H 6,61% Gef. C 87,28 H 6,75%

3.4. *Propargyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-9). Farbloses Öl vom Sdp. 120°/0,005 Torr. - UV.: vgl. Tab. 2. - IR. (CCl₄): 3310, 2120, 1625, 1595, 1220. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 67:33. - MS.: 222 (M⁺, 78), 183 (100), 168 (30), 165 (30), 155 (85), 139 (25), 128 (22), 115 (28), 39 (75).

C₁₈H₁₄O (222,29) Ber. C 86,44 H 6,35% Gef. C 86,46 H 6,19%

3.5. *Allyl-(2-propenylnaphth-1-yl)äther* ((E/Z)-10). Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/20% Äther, Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bei RT., schwach gelbliches Öl, das unter Zersetzung destilliert. Ausbeute 66%. - UV. λ_{max}: 249,5 (4,68), 291,5 (4,10); λ_{min}: 268 (3,87); λ Schulter: 281 (4,02), 302 (3,96). - IR. (CCl₄): 3060, 2920, 1650, 1570, 1450, 1390, 1340, 1075, 970, 925; (Film): 1350, 1085, 985, 930, 830, 805, 785, 750. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 90:10. 10 enthält zusätzlich 6% Allyl-(4-allyl-2-propenylnaphth-1-yl)äther, der bei der Verätherung entstand und nicht von 10 abgetrennt werden konnte: 4,68 (br. d; 2H der C-Allylgruppe) im NMR. und M⁺ 264 im MS. (vgl. die spektralen Daten des Umlagerungsproduktes 30). - MS.: 224 (M⁺, 41), 183 (100), 165 (16), 155 (85), 139 (14), 128 (14), 115 (16), 41 (38), 39 (37).

C₁₈H₁₈O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,63 H 6,91%

3.6. *Allyl-(2-propenyl-phenyl)äther* ((E/Z)-11). Farbloses Öl vom Sdp. 125°/15 Torr. Ausbeute 76%. - IR. (CCl₄): 3030, 2910, 1600, 1485, 1445, 1235, 1220, 970, 925. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 90:10 (G.C.). - MS.: 174 (M⁺, 43), 159 (6), 145 (18), 133 (47), 131 (20), 115 (15), 105 (100), 91 (12), 77 (27), 41 (18), 39 (27).

C₁₈H₁₈O (174,23) Ber. C 82,71 H 8,10% Gef. C 83,05 H 8,01%

3.7. *Allyl-(6-t-butyl-2-propenylphenyl)äther* ((E/Z)-12). Das rohe, aus der Isomerisierung gewonnene, 6-t-Butyl-2-propenylphenol wurde nach [38] mit Allylbromid umgesetzt. Der rohe Äther 12 wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/5% Äther gereinigt und ergab ein farbloses Öl in 60proz. Ausbeute, das sich unter Destillationsbedingungen (95°/0,005 Torr) zersetzte. - IR. (CCl₄): 2970, 1650, 1428, 1418, 1212, 980, 920. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 1. (E/Z)-Verhältnis = 78:19. - MS.: 230 (M⁺, 21), 215 (12), 201 (2), 189 (6), 173 (7), 159 (6), 147 (9), 133 (12), 131 (9), 115 (10), 105 (8), 91 (11), 77 (7), 65 (4), 57 (100), 41 (36).

4. **Synthese von β-Chlorallyl-(1-isopropenylnaphth-2-yl)äther (7).** - 4.1. *1-Acetyl-2-naphthol*. Durch Fries-Umlagerung von 2-Naphthylacetat mit Aluminiumchlorid nach [9], Reini-

gung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/5% Äther und anschliessender Umkristallisation aus Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 63,6–63,9° (Lit.: Smp. 64° [9]). Ausbeute 51%. – IR. (CCl_4): 1630. – NMR. (60 MHz, CCl_4): 13,26 (s; OH); 8,00–6,80 (m; 6 arom. H); 2,63 (s; CH_3 an C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186,21) Ber. C 77,40 H 5,41% Gef. C 77,23 H 5,45%

4.2. 1-(1'-Hydroxy-isopropyl)-2-naphthol (13). 35 mmol 1-Acetyl-2-naphthol wurden bei RT. zu einer Grignard-Lösung aus 200 mmol Magnesium und 200 mmol Methyljodid in 100 ml Äther getropft und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung mit Ammoniumchloridlösung/Äther wurde der feste Rückstand aus Benzol umkristallisiert und ergab in ca. 20% Ausbeute (neben 2-Naphthol und 1-Isopropenyl-2-naphthol (14)) gelbliche Blättchen vom Smp. 98–100° (Lit.: Smp. 98–100° [10]). – IR. (CHCl_3): 3600, 3520, 3250, 1625, 1470, 820. – NMR. (60 MHz, CDCl_3): 8,00–6,95 (m; 6 arom. H); 6,00–4,50 sehr breites s; OH); 2,00 (s; 2 CH_3 an C(1'))⁶. – MS.: 202 (M^+ , 23), 184 (98), 169 (100), 152 (27), 141 (37), 115 (55), 91 (19), 43 (33).

4.3. 1-Isopropenyl-2-naphthol (14). Zu einer Grignard-Lösung aus 30 mmol Magnesium und 30 mmol Methyljodid in 100 ml Äther wurden bei 0° 5 mmol 1-Acetyl-2-naphthol in 50 ml Äther getropft, wobei sich intermediär ein gelblich-weisser Niederschlag bildete. Die Reaktionslösung wurde während 4 Tagen bei 0° gerührt und anschliessend bei 0° in eine 2proz. äthanolische Schwefelsäurelösung getropft. Das pH der resultierenden Lösung wurde mit äthanolischer Schwefelsäure auf pH 3–4 eingestellt. Die Wasserabspaltung aus dem intermediär gebildeten 13 wurde mit DC. verfolgt und war nach 1 Std. beendet. Nach Zugabe von festem Kaliumcarbonat liess man solange rühren, bis der pH der Lösung neutral war. Nun wurden die anorganischen Salze abgenutscht, die Äthanolphase eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende Öl (Rohausbeute 95%) enthielt je nach Ansatz 5–15% 1-Methylnaphtho[2,1-b]-furan (25), und 1–15% 1-Acetyl-2-naphthol als Verunreinigungen. 25 liess sich durch präp. DC. mit Pentan/20% Äther abtrennen, während allfälliges 1-Acetyl-2-naphthol erst nach der nächsten Synthesestufe als Äther abgetrennt werden konnte. Destillation einer kleinen Portion 14 ergab ein farbloses Öl vom Sdp. 85°/0,005 Torr. (Lit.: Sdp. 80°/0,02 Torr)⁶. – IR. (CCl_4): 3530, 3070, 1630, 1605, 1470, 1190, 1140, 920; (Film): 3510, 3070, 1620, 1595, 1465, 1385, 1180, 955, 915, 810, 735. – NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,80–7,05 (m; 6 arom. H); 5,62 (s mit FS; 1 H an C(2')); 5,46 (br. s; OH); 5,16 (s mit FS; 1 H an C(2')); 2,11 (br. s; CH_3 an C(1')).

1-Methylnaphtho[2,1-b]furan (25). Farblose Kristalle vom Smp. 59,3–59,5° aus Äthanol (Lit.: Smp. 59° [11]). – UV. λ_{max} : 222,5 (4,55), 234 (4,51), 241 (4,50), 291,5 (3,98), 309,5 (3,78), 316 (3,58), 323,5 (3,70); λ_{min} : 230,5 (4,49), 238 (4,49), 263 (3,49), 306,5 (3,72), 314,5 (3,56), 320 (3,36); λ Schulter: 258 (3,56), 302 (3,83). – IR. (CCl_4): 1395, 1385, 1290, 990. – NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,26 ($d \times d$; J (9,8) = 9 Hz, J (9,7) = 2 Hz, arom. H an C(9)); 7,90–7,25 (m; 5 arom. H und H an C(2)); 2,49 (br. s; CH_3 an C(1)). – MS.: 182 (M^+ , 100), 181 (24), 153 (25), 152 (22).

4.4. β -Chlorallyl-(1-isopropenyl)naphth-2-yl)äther (7). Das rohe Naphtho-14 wurde ohne weitere Reinigung mit 2,3-Dichlorpropen nach 1. veräthert. Die resultierende Produktmischung wurde durch präp. DC. aufgetrennt und ergab in 45proz. Ausbeute den gewünschten Äther 7, der ca. 15% des Furans 25 enthielt. Durch mehrfache fraktionierte Destillation wurde 7 als farbloses Öl vom Sdp. 100°/0,005 Torr in einer Reinheit von 98% erhalten. Ausbeute 26%. – UV.: vgl. Tab. 2. – IR. (Film): 3080, 1645, 1595, 1510, 1335, 1280, 1260, 1220, 1180, 900, 805, 750. – NMR. (100 MHz, CCl_4): vgl. Tab. 1. – MS.: 260 (M^+ , 7), 258 (M^+ , 19), 223 (3), 183 (100), 165 (8), 155 (26), 139 (7), 128 (5), 115 (8).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (258,75) Ber. C 74,28 H 5,85 Cl 13,70% Gef. C 74,06 H 5,91 Cl 13,46%

5. Thermische Umlagerung der Äther 5 bis 12. – Allgemeine Arbeitsvorschrift. Sofern nicht anders angegeben wurden alle Umlagerungen in im Hochvakuum unter Kühlung abgeschmolzenen Pyrexbomben durchgeführt. Die optimalen Bedingungen ermittelte man gaschromatographisch durch Umlagerung in kleinen Probedömbchen; als interner Standard diente Fluorenon. Die Äther wurden jeweils in der 50fachen Menge Decan gelöst und in der Bombe erhitzt. Nach der Umlagerung destillierte man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab; die Produkte wurden durch präp. DC. an Kieselgel aufgetrennt.

5.1. Umlagerung von *Allyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-5). 535,5 mg 5 ((E/Z)-Verhältnis = 74:26) wurden in 27 g Decan während 2 Std. auf 182° erhitzt. Präp. DC. mit Pentan/5% Äther lieferte 250 mg (E/Z)-16 (62% bzgl. (E)-5), 72,5 mg (18% des eingesetzten) (E)-5 und 121 mg (87%) (Z)-5 wurden zurückisoliert. (Bei längerer Erhitzungsdauer gelingt es, (E)-5 vollständig umzusetzen; dabei geht jedoch 16 langsam in Polymere über).

1-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-2-naphthol ((E/Z)-16). Farbloses Öl vom Sdp. 80°/0,01 Torr. - UV.: λ_{\max} : 231 (4,78), 280 (3,75), 334,5 (3,57); λ_{\min} : 261,5 (3,58), 306,5 (3,21); λ_{scutter} : 289 (3,71). - IR. (CCl₄): 3520, 3060, 1620, 1595, 1462, 1385, 1200, 1068, 990, 960, 915. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 3. - MS.: 224 (M⁺, 90), 209 (14), 195 (22), 183 (100), 181 (44), 165 (23), 155 (24), 152 (25), 144 (11), 139 (12), 128 (21), 115 (14), 97 (7), 81 (10).

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,44 H 7,40%

5.2. Umlagerung von β -Chlorallyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther ((E/Z)-6). 290 mg 6 ((E/Z)-Verhältnis = 59:41) wurden in 12,5 g Decan während 10 Std. auf 183° erhitzt. Auftrennung durch präp. DC. mit Pentan/20% Äther ergab 122,6 mg (42%) des Naphthols (E/Z)-18 und 116 mg (40%) eines Gemisches, das nach NMR. 68% (Z)-6, 12% (E)-6 und 20% des Naphthofurans 15 enthielt. Dieses Gemisch wurde anschliessend nochmals in 5 g Decan umgelagert (185°/9,5 Std.). Analoge Aufarbeitung ergab 7% 18 und 75% eines Gemisches aus 74% (Z)-6 und 26% 15. Destillative Auftrennung dieses Gemisches war nicht möglich, da sich (Z)-6 unter Destillationsbedingungen (120°/0,05 Torr) zu (E)-6 isomerisiert, das sich seinerseits umlagert. Es ergibt sich folgende Bilanz: man erhält 78% (131 mg) (E/Z)-18 (bezogen auf eingesetztes (E)-6), während vom eingesetzten (Z)-6 51% zurückisoliert wurden und 18% in 15 übergangen.

1-(4'-Chlor-2'-methyl-penta-1',4'-dienyl)-2-naphthol ((E/Z)-18). Farbloses Öl vom Sdp. 120°/0,02 Torr. - IR. (CCl₄): 3610, 3525, 1645, 1600, 1470, 1390, 1205, 1070, 890. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 3. - MS.: 260 (M⁺, 30), 258 (M⁺, 92), 223 (22), 195 (17), 183 (100), 165 (33), 152 (42), 139 (21), 128 (24), 115 (22), 39 (32).

C₁₆H₁₅ClO (258,75) Ber. C 74,28 H 5,85 Cl 13,70% Gef. C 74,29 H 5,74 Cl 13,44%

2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (15). Identifikation im Gemisch mit (Z)-6 durch Vergleich (GC. und NMR.) mit unabhängig synthetisiertem Material, vgl. [11] und 5.4.

5.3. Umlagerung von β -Chlorallyl-(1-isopropenylnaphth-2-yl)äther (7). 168 mg 7 (verunreinigt mit 15% 25) wurden in 840 mg Decan während 14 Std. auf 217° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung und Auftrennung des Produktgemisches durch präp. DC. mit Pentan/15% Äther ergab 86,5 mg eines Gemisches, das aus 77% 25, 9% 3-Äthyl-1-methyl-1H-naphtho[2,1-b]pyran (26) und 7% Ausgangsäther bestand; zusätzlich wurden 31 mg Spaltungsnaphthol isoliert. Bezogen auf effektiv eingesetzten Äther 7 ergeben sich folgende Ausbeuten: 41% 25, 7% 26 und 4% zurückisoliertes 7 als Gemisch und 24,5% Spaltungsnaphthol (DC. und GC.-Evidenz). Durch fraktionierte Destillation konnte 7 weitgehend abgetrennt werden; anschliessende präp. DC. mit Pentan/5% Äther lieferte ein angereichertes 26 im Gemisch mit 25 (35% und 65% (GC.)). 25 wurde durch Vergleich mit früher erhaltenem 1-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (vgl. 4.3.) identifiziert.

3-Äthyl-1-methyl-1H-naphtho[2,1-b]pyran (26). Reinheit 35% im Gemisch mit 65% 25, halbkristallines Produkt vom Sdp. 95°/0,005 Torr. - IR. (CCl₄): 2980, 1240, 1190. - NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,95-7,15 (m; 5 arom. H); 7,01 (d; J (5,6) - 9 Hz, H an C(5) oder C(6)); 4,81 (br. d; J (2,1) = 5 Hz, H an C(2)); 4,25-3,85 (m; H an C(1)); 2,24 (br. q; J (CH₂, CH₃) = 7 Hz, CH₂ an C(3)); 1,36 (d; J (CH₃, 1) = 7 Hz, CH₃ an C(1)); 1,17 (t; J (CH₃, CH₂) = 7 Hz, CH₃ an CH₂). - MS.: 224 (M⁺), 209.

5.4. Umlagerung von *Benzyl-(1-propenylnaphth-2-yl)äther* ((E/Z)-8). 267,2 mg 8 ((E/Z)-Verhältnis = 75:25) wurden in 13,3 g Decan während 5 Std. auf 213° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch aus Spaltungsnaphthol und 1-(2'-Benzylprop-1'-enyl)-2-naphthol ((E/Z)-20) ((E/Z)-Verhältnis = 75:25) in 6,5% Ausbeute, 55% Ausgangsäther 8 ((E/Z)-Verhältnis = 54:46), 8,5% 2-Methylnaphtho[2,1-b]furan (15), 2,5% 1-(2'-Benzylpropyl)-2-naphthol (21) und 6% eines unidentifizierten, instabilen Produkts. Bilanz: von (Z)-8 wurden rund 100%, von (E)-8 78% zurückisoliert.

1-(2'-Benzylprop-1'-enyl)-2-naphthol ((E/Z)-20). Reinheit: 75% im Gemisch mit 25% 1-Propenyl-2-naphthol (NMR.). Sdp. 100°/0,005 Torr. - IR. (CCl₄): 3610, 3540, 3070, 1600, 1470, 1390,

1210, 1145, 965, 700. - NMR. (100 MHz, CCl_4): vgl. Tab. 3. - MS.: 274 (M^+ , 50), 198 (7), 183 (100), 165 (13), 155 (24), 152 (18), 128 (18), 115 (26), 91 (64).

2-Methylnaphtho[2,1-b]furan (15). Farblose Kristalle aus Äthanol vom Smp. 55,8–56,6° (Lit.: Smp. 55° [11]). - NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,05–7,05 (*m*; 6 arom. H); 6,76 (br. *s*; H an C(1)); 2,54 (br. *s*; CH_3 an C(2)). - MS.: 182 (M^+ , 100), 181 (71), 165 (17), 152 (36), 139 (5), 127 (5), 126 (5), 91 (8), 76 (14), 63 (11).

1-(2'-Benzylpropyl)-2-naphthol (21). UV.: ~ deckungsgleich mit demjenigen von 1-Äthyl-2-naphthol. - IR. (CCl_4): 3560, 2940, 1260. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,00–6,80 (*m*; 6 arom. H); 4,94 (br. *s*; OH); 3,10–0,80 (*m*; 5 aliph. H, darin bei 0,95 *d*; *J* = 6 Hz, CH_3). - MS.: 276 (M^+ , 30), 183 (45), 157 (100), 128 (33), 115 (23), 91 (82).

5.5. Umlagerung von Allyl-(2-propenylnaphth-1-yl)äther ((E/Z)-10). 5.5.1.: 649,1 mg **10** ((E/Z)-Verhältnis = 90:10) wurden in 32,8 g Decan während 30 Min. auf 182° erhitzt. Präp. DC. mit Pentan/5% Äther lieferte die beiden sehr empfindlichen Naphthole (E/Z)-**30** und (E/Z)-**32** in einer Ausbeute von 30 und 23%. Allfälliges Ausgangsmaterial wurde in diesem Fall nicht zurückisoliert.

2-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-1-naphthol ((E/Z)-30). Öliges Produkt, das sich unter Destillationsbedingungen (130°/0,01 Torr) zersetzt. - IR. (CCl_4): 3520, 3440, 3060, 1635, 1570, 1380, 1265, 1235, 1200, 1080, 990, 915. - NMR. (100 MHz, CCl_4): vgl. Tab. 3, ein *m* zwischen 3,80 und 3,60 rührt von der C-Allylgruppe des aus dem Ring-Produktes von Allyl-(4-allyl-2-propenylnaphth-1-yl)äther her, der im Äther **10** als Verunreinigung vorliegt (vgl. 3.5.). - MS.: 264 (M^+ + C_8H_8 , 5), 224 (M^+ , 89), 209 (25), 195 (30), 183 (100), 181 (56), 165 (28), 155 (40), 152 (40), 128 (42), 115 (29).

4-Allyl-2-propenyl-1-naphthol ((E/Z)-32). Öliges Produkt, das sich unter Destillationsbedingungen (120°/0,01 Torr) zersetzt. - IR. (CCl_4): 3600, 3540, 3080, 1638, 1575, 1385, 1200, 990, 910. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,20–8,00 (*m*; 1 arom. H an C(8) oder C(5)); 7,90–7,70 (*m*; 1 arom. H an C(5) oder C(8)); 7,50–7,20 (*m*; 3 arom. H); 7,10 (br. *s*; arom. H an C(3)); 6,60 (*d* × *q*; *J* (1', 2') = 16 Hz, *J* (1', 3') = 1 Hz, H an C(1')); 6,55–5,80 (*m*; H an C(2') und H an C(5')); 5,32 (*s*; OH), 5,25–4,85 (*m*; 2 H an C(6')); 3,68 (br. *d*; *J* (4', 5') = 6 Hz, 2 H an C(4')); 1,95 (*d* × *d*; *J* (3', 2') = 6 Hz, *J* (3', 1') = 1 Hz, CH_3 an C(2') (E)); Signale des (Z)-Isomeren nicht sichtbar.

5.5.2.: 227,5 mg **10** wurden wie unter 5.5.1. umgelagert. Der gesamte Bombeninhalte wurde mit 67 mg 5proz. Pd/C bei RT. und Atmosphärendruck hydriert. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von ca. 1 mmol Wasserstoff in 24 Std. abgebrochen. Übliche Aufarbeitung ergab die beiden sehr leicht oxydierbaren Hydrierungsprodukte von **30** bzw. **32**. Beide Substanzen zersetzen sich teilweise bei Destillation.

2-(2'-Methyl-pentyl)-1-naphthol. IR. (CCl_4): 3600, 3060, 2950, 1605, 1575, 1465, 1390, 1230. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,20–7,75 (*m*; 1 arom. H an C(8)); 7,75–6,85 (*m*; 5 arom. H); 5,08 (*s*; OH); 3,00–0,65 (*m*; 13 aliph. H der Seitenkette). - MS.: 270 (M^+ + C_8H_8 , 7), 243 (8), 228 (M^+ , 66), 157 (100), 129 (36), 128 (45), 43 (27).

2,4-Dipropyl-1-naphthol. IR. (CCl_4): 3600, 3070, 2950, 1605, 1580, 1455, 1385, 1235, 1195, 1170, 1150, 1100, 925; das Spektrum ist deckungsgleich mit demjenigen des Hydrierungsproduktes von 2,4-Diallyl-1-naphthol. - NMR. (60 MHz, CCl_4): 8,10–7,60 (*m*; je 1 H an C(8) und C(5)); 7,25–7,10 (*m*; 2 arom. H an C(6) und C(7)); 6,90 (*s*; H an C(3)), 4,77 (*s*; OH); 3,05–2,45 (*m*; 2 H an C(1') und 2 H an C(4')); 1,95–0,75 (*m*; je 2 H an C(2') und C(5') und je CH_3 an C(2') und C(5')). - MS.: 228 (M^+ , 50), 199 (100), 186 (9), 157 (32), 141 (22), 129 (18), 128 (23), 115 (18), 29 (18).

5.5.3.: 623,8 mg **10** wurden wie unter 5.5.1. umgelagert. Der gesamte Bombeninhalte wurde mit 20 ml Pyridin und 10 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid während 3 Std. in Stickstoffatmosphäre auf 100° erhitzt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung vorsichtig auf Eis gegossen, mit 5proz. Schwefelsäure angesäuert (Congorot-Papier) und mit Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Hydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Präp. DC. des Rückstandes mit Pentan/5% Äther ergab 24,5% **31**, 46% **33** und 18,7% eines Gemisches, das aus 35% (Z)-**10**, 57% (E)-**10** und 8% unidentifizierten Produkten bestand.

2-(2'-Methyl-penta-1',4'-dienyl)-1-naphthylacetat ((E/Z)-31). Farbloses Öl vom Sdp. 125°/0,005 Torr; enthält ca. 6,5% von zusätzlich in 4-Stellung allyliertem Produkt (vgl. 3.5., 5.5.1.,

5.5.2.). - IR. (CCl_4): 3080, 1780, 1370, 1205, 1180, 1080, 920. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,80-7,10 (*m*; 6 arom. H); 6,25 bzw. 6,18 (br. *s*; H an C(1') ((*E*)- bzw. (*Z*)-Isomer)); 6,10-5,55 (*m*; H an C(4')); 5,20-4,90 (*m*; 2 H an C(5')); 2,95-2,75 (br. *d* + br. *d*; *J* (3', 4') = 7 Hz, 2 H an C(3') ((*E*)- und (*Z*)-Isomer)); 2,30 und 2,26 (je *s*; CH_3CO ((*E*)- und (*Z*))); 1,88 bzw. 1,71 (*d*; *J* (CH_3 , 1') = 1,5 Hz, CH_3 an C(2') ((*Z*)- bzw. (*E*)-Isomer)). - MS.: 306 (M^+ , 2), 266 (M^+ , 38), 224 (75), 209 (17), 195 (20), 183 (81), 182 (44), 181 (62), 165 (23), 152 (34), 128 (12), 115 (22), 102 (18), 43 (100). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266,32) Ber. C 81,17 H 6,81% Gef. C 81,41 H 6,77%

4-Allyl-2-propenyl-1-naphthylacetat ((*E/Z*)-33). Farblose Kristalle vom Smp. 62,9-64,0° durch verlustreiche Umkristallisation aus 99,5proz. Äthanol. - IR. (CCl_4): 3090, 1775, 1370, 1210, 1155, 1100, 970. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,95-7,55 (2*m*; je arom. H an C(5) und C(8)); 7,45-7,25 (*m*; 3 arom. H); 6,55-5,85 (*m*; H an C(1') und je 1 H an C(2') und C(5')); 5,20-4,90 (*m*; 2 H an C(6')); 3,73 (br. *d*; *J* (4', 5') = 5 Hz, 2 H an C(4')); 2,38 (*s*; CH_3CO); 1,94 (*d*; *J* (3', 2') = 5 Hz, CH_3 an C(2') (*E*)). - MS.: 266 (M^+ , 21), 224 (100), 197 (9), 182 (20), 165 (19), 152 (14), 141 (7), 128 (9), 115 (10), 43 (60).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266,32) Ber. C 81,17 H 6,81% Gef. C 80,88 H 6,68%

5.6. Umlagerung von Allyl-(2-propenylphenyl)äther ((*E/Z*)-11). 502 mg 11 ((*E/Z*)-Verhältnis = 90:10) wurden in 25 g Decan bei 213° während 3 Std. umgelagert. Nach Destillation des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präp. DC. mit Pentan/5% Äther aufgetrennt. Man erhielt 45,8% 6-Allyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-34), 8% 6-Allyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-34), 3,5% des aus dem Ring-Produktes 35, 2% Spaltungphenol und 3,5% eines Gemisches, das 27% (*Z*)- und 61% (*E*)-11 enthält.

6-Allyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-34). Farbloses Öl vom Sdp. 135°/15 Torr. - IR. (CS_2): 3530, 1645, 1250, 1180, 965, 750. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,06 bzw. 6,86 (*d* × *d*; *J* (ortho) = 7 Hz, *J* (meta) = 3 Hz, arom. H an C(3) und C(5)); 6,68 (*t*; *J* (4, 3) = *J* (4, 5) = 7 Hz, arom. H an C(4)); 6,52 (*d* × *q*; *J* (1', 2') = 16 Hz, *J* (1', 3') = 1,5 Hz, H an C(1')); 6,25-5,75 (*m*; H an C(2') und H an C(5')); 5,25-5,00 (*m*; 2 H an C(6')); 4,92 (*s*; OH); 3,34 (br. *d*; *J* (4', 5') = 6 Hz, 2 H an C(4')); 1,90 (*d* × *d*; *J* (3', 2') = 6 Hz, *J* (3', 1') = 1,5 Hz, CH_3 an C(2')). - MS.: 174 (M^+ , 100), 159 (23), 145 (44), 131 (32), 115 (23), 91 (18), 77 (14).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,71 H 8,10% Gef. C 82,64 H 8,14%

6-Allyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-34). Farbloses Öl vom Sdp. 125°/15 Torr. - IR. (CS_2): 3520, 1640, 1325, 1190, 910, 750, 715. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,00-6,60 (*m*; 3 arom. H); 6,35 (*d* × *q*; *J* (1', 2') = 11 Hz, *J* (1', 3') = 1,5 Hz, H an C(1')); 6,15-5,70 (*m*; H an C(2') und H an C(5')); 5,15-4,90 (*m*; 2 H an C(6')); 4,86 (*s*; OH); 3,35 (br. *d*; *J* (4', 5') = 6 Hz, 2 H an C(4')); 1,70 (*d* × *d*; *J* (3', 2') = 6 Hz, *J* (3', 1') = 1,5 Hz, CH_3 an C(2')).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,71 H 8,10% Gef. C 82,50 H 8,30%

2-(2-Methyl-penta-1', 4'-dienyl)-phenol ((*E/Z*)-35). Farbloses Öl vom Sdp. 80°/0,01 Torr. - IR. (CCl_4): 3620, 3550, 1490, 1220, 1175, 920. - NMR. (100 MHz, CCl_4): vgl. Tab. 3. - MS.: 174 (M^+ , 100), 159 (50), 145 (42), 133 (84), 131 (61), 105 (44), 77 (59), 39 (64).

5.7. Umlagerung von Allyl-(6-*t*-butyl-2-propenyl-phenyl)äther ((*E/Z*)-12). 614 mg 12 ((*E/Z*)-Verhältnis = 78:19) wurden in 30 g Decan während 22 Std. auf 155° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde über eine Kieselsäule mit Hexan abgetrennt, der Rückstand wurde mit Pentan/5% Äther chromatographiert. Man erhielt 2% 6-Allyl-2-(*E/Z*)-propenylphenol (34) (GC.- und IR.-Evidenz), 21,7% 4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-36), 20% 4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-36) und in ca. 30% Ausbeute ein Gemisch, das u.a. 12% (*Z*)-12 und 18% (*E*)-12 (GC.) enthält.

4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*E*)-propenylphenol ((*E*)-36). Farbloses Öl vom Sdp. 100°/0,01 Torr. - IR. (CS_2): 3580, 3520, 2950, 1640, 1170, 965, 910. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 6,82 und 6,71 (*d*; *J* (meta) = 2,5 Hz, H an C(3) und H an C(5)); 6,37 (br. *d*; *J* (1', 2') = 16 Hz, H an C(1')); 6,15-5,65 (*m*; H an C(2') und H an C(5')); 5,10-4,85 (*m*; 2 H an C(6') und OH); 3,20 (br. *d*; *J* (4', 5') = 7 Hz, 2 H an C(4')); 1,87 (*d* × *d*; *J* (3', 2') = 5 Hz, *J* (3', 1') = 2 Hz, CH_3 an C(2')); 1,35 (*s*; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ an C(6')). - MS.: 230 (M^+ , 100), 215 (97), 187 (11), 173 (10), 141 (7), 128 (11), 115 (12), 91 (9), 57 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (230,35) Ber. C 83,42 H 9,63% Gef. C 83,56 H 9,67%

4-Allyl-6-*t*-butyl-2-(*Z*)-propenylphenol ((*Z*)-36). Farbloses Öl vom Sdp. 95°/0,005 Torr. Reinheit 95% (GC.). - IR. (CS₂): 3525, 2960, 1640, 1175, 915, 725. - NMR. (100 MHz, CCl₄): 6,85 und 6,60 (*d*; *J* (meta) = 2,5 Hz, H an C(3) und H an C(5)); 6,30 (br. *d*; *J* (1', 2') = 12 Hz, H an C(1')); 6,15-5,65 (*m*; H an C(2') und H an C(5')); 5,10-4,85 (*m*; 2 H an C(6') und OH); 3,21 (br. *d*; *J* (4', 5') = 6 Hz, 2 H an C(4')); 1,66 (*d* × *d*; *J* (3', 2') = 7 Hz, *J* (3', 1') = 2 Hz, CH₃ an C(2')); 1,36 (*s*; C(CH₃)₃ an C(6)).

5.8. Umlagerung von Propargyl-(1-propenyl)naphth-2-yl)äther ((*E/Z*)-9). 5.8.1.: 209 mg 9 ((*E/Z*)-Verhältnis = 70:30) wurden in 10 g Decan während 20 Std. auf 160° erhitzt. Präp. DC. auf Kieselgel mit Pentan/20% Äther ergab 28% eines sehr empfindlichen Gemisches, das sich durch weitere DC. mit Benzol/20% Hexan in zwei Komponenten 27 und 28 trennen liess, die beide geringfügig miteinander verunreinigt waren.

1-Propenyl-benz[*c*]indan-2-on ((*E/Z*)-27). IR. (CCl₄): 1755. - NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,85-7,10 (*m*; 6 arom. H); 6,00-4,00 (verschiedene *m*; je 1 vinylisches H an C(1') und C(2') ((*E*)- und (*Z*)-Isomer); 3,72 und 3,34 (je *AB-d*; *J* (gem) = 23 Hz, 2 H an C(3)); 3,50 (*m* verdeckt durch *AB-d*; H an C(1)); 1,95 und 1,65 (je *d* × *d*; *J* (3', 2') = 7 Hz, *J* (3', 1') = 2 Hz, CH₃ an C(2') ((*L*)- und (*Z*)-Isomer). - MS.: 222 (*M*⁺, 46), 194 (28), 179 (100), 165 (30), 152 (20), 139 (10), 89 (11).

1-Propyliden-benz[*c*]indan-2-on ((*E/Z*)-28). IR. (CCl₄): 1730. - MS.: 222 (*M*⁺, 85), 207 (10), 194 (20), 179 (100), 165 (46), 152 (24), 139 (13), 89 (14).

5.8.2.: 395 mg 9 wurden in 20 g Decan während 21 Std. auf 165° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Äthanol mit 107 mg 5proz. Pd/C bei RT. und Atmosphärendruck hydriert. Nach 8 Std. war die Wasserstoffaufnahme (ca. 3 mmol) beendet (die verbrauchte Menge Wasserstoff war höher als berechnet, da das Umlagerungsgemisch noch Ausgangsäther enthielt). Die Ausbeute nach präp. DC. mit Pentan/20% Äther betrug 53,5%. Verlustreiche Umkristallisation aus Methanol lieferte 1-Propyl-benz[*c*]indan-2-on (29) als farblose Kristalle vom Smp. 69,3-69,8°. - UV. (Cyclohexan): λ_{max}: 223 (4,69), 241 (4,07), 250 (3,78), 273,5 (3,70), 279,5 (3,73), 290,5 (3,61), 308,5 (2,89), 315 (2,59), 323,5 (3,19); λ_{min}: 239 (4,07), 247,5 (3,83), 257 (3,43), 276,5 (3,67), 288 (3,56); λ_{Schulter}: 263 (3,54), 269 (3,63), 284 (3,68); das Spektrum ist deckungsgleich mit demjenigen von 2-Methyl-benz[*c*]indan-2-on [15*c*] [29]. - IR. (CCl₄): 3060, 1750. - NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,85-7,15 (*m*; 6 arom. H); 3,65 (*d* × *d*; *J* (1, 1') = 6 Hz, *J* (1, 1') = 4 Hz, H an C(1)); 3,59 und 3,29 (je *AB-d*; *J* (gem) = 21 Hz, 2 H an C(3)); 2,25-1,65 (*m*; 2 H an C(1')); 1,45-0,95 (*m*; 2 H an C(2')); 0,78 (*t*; *J* (3', 2') = 5 Hz, CH₃ an C(2')). Doppelresonanzexperimente: Einstrahlung bei 2,18 oder 2,20 ppm verwandelt das *d* × *d*-Signal bei 3,65 ppm in ein br. *d*; Einstrahlung bei 1,91 oder 1,93 ppm ergibt ein br. *s*. Umgekehrt vereinfacht sich das Signal bei 2,25-1,65 ppm, wenn bei 3,63 oder 3,65 ppm eingestrahlt wird. - MS.: 224 (*M*⁺, 95), 196 (33), 181 (100), 167 (88), 165 (60), 153 (65), 152 (67), 115 (11).

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,50 H 7,44%

6. Synthese der Naphthalone (*E*)- und (*Z*)-17. - In Analogie zu [13] wurden 0,01 mol (1,84 g) 1-Propenyl-2-naphthol ((*E/Z*)-Verhältnis = 70:30 (GC.)) in 50 ml Benzol unter Stickstoff gelöst, mit 0,01 mol (480 mg 55-60%) Natriumhydrid versetzt und während 30 Min. bei 70° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde 0,03 mol Allylbromid in 15 ml Benzol zugefropt und bei 70° unter Stickstoff während 4 Std. gerührt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (2,5 g) enthielt ca. 60% (*E*)-17, 25% (*Z*)-17 und 15% der Äther (*E/Z*)-5. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/5% Äther konnten die beiden Naphthalone getrennt und rein erhalten werden. Die Ausbeute betrug 47,5% (*E*)-17, und 11% (*Z*)-17.

1-Allyl-1-(*E*)-propenyl-1H-naphthal-2-on ((*E*)-17). Farbloses Öl vom Sdp. 95°/0,005 Torr. - UV. λ_{max}: 228,5 (4,08), 306,5 (3,99); λ_{min}: 220 (3,96), 260 (3,22). - IR. (Film): 1665, 1650, 1440, 965, 920, 830, 755. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 4. - MS.: 224 (*M*⁺, 40), 183 (100), 155 (70).

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,39 H 7,48%

1-Allyl-1-(*Z*)-propenyl-1H-naphthal-2-on ((*Z*)-17). Farbloses Öl vom Sdp. 100°/0,005 Torr. - UV. λ_{max}: 236 (4,21), 306,5 (4,19); λ_{min}: 224 (4,10), 260 (3,42). - IR. (Film): 1665, 1648, 995, 910, 825, 760, 690. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 4.

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,67 H 7,19% Gef. C 85,47 H 7,47%

7. Isolierung von 1- β -Chlorallyl-1-(Z)-propenyl-1H-naphthal-2-on ((Z)-19). - 1 g 6 ((E/Z)-Verhältnis = 59:41) wurden in 50 g Decan unter Stickstoff während 23 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Produktgemisch wurde durch präp. DC. mit Pentan/10% Äther aufgetrennt und ergab 375 mg eines Gemisches aus 70% (Z)-6 und 30% des Furans 15 sowie zwei Fraktionen der Produktnaphthole, von denen die polarere etwas (Z)-19 enthielt (IR.-Evidenz). Weitere Auftrennung dieser Fraktion mit Pentan/5% Äther lieferte schliesslich 22 mg eines Gemisches aus ca. 80% (E/Z)-18 und 20% (Z)-19, das bei 120°/0,005 Torr unzersetzt destillierte. Die Ausbeute an isoliertem (Z)-19 betrug ca. 4 mg (ca. 1%). Das UV.-Spektrum des reinen (Z)-19 wurde durch Vergleich mit dem Spektrum des chlorfreien Naphthols (E/Z)-16 berechnet: λ_{\max} : 230,5 (4,30), 306 (3,78). - IR. (CCl₄): 1672. - NMR. (100 MHz, CCl₄): vgl. Tab. 4.

8. Kinetische Untersuchungen. - Zur Ermittlung der *k*-Werte wurde jeweils eine eingewogene Menge Edukt und ca. 30 Molprozent Fluorenon (als Standard) in der 50fachen Menge Decan gelöst, die Lösung in Pyrexbömbchen nach 2maligem Entgasen eingeschmolzen und im Ölthermostaten (für (E/Z)-6 im Bombenofen) erhitzt. Nach der gewählten Umlagerungsdauer wurden die Bömbchen in Eiswasser abgeschreckt und die Produktzusammensetzung mit GC. ermittelt. Im Falle des Systems (E/Z)-5/(E/Z)-16 wurden Eichkurven aufgenommen. Die Auswertung der GC. (Probenzusammensetzung) und die Korrelation ln A/Zeit erfolgte mit einem Computerprogramm.

9. Anhang: Cyclisierung von (E/Z)-18. - 9.1.: 100 mg (ca. 0,4 mmol) (E/Z)-18 ((E/Z)-Verhältnis = 75:25) wurden unter Stickstoff in 15 ml trockenem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 100 mg (ca. 0,8 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt und anschliessend bei RT. während 3 Std. gerührt. Danach wurde der feste Rückstand abfiltriert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und eingengt. Präp. DC. mit Pentan/20% Äther lieferte 17,8 mg (20%) des Oxepins 43 und 61,4 mg (69%) eines Gemisches aus dem empfindlichen (E)-45 und dem instabilen (E)-44 (IR.-Bande bei 1940 cm⁻¹).

2,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin (43). Nach Umkristallisation aus Hexan hellgelbe Kristalle vom Smp. 68,1-68,6°. - UV.: λ_{\max} : 236 (4,50), 317,5 (3,72), 333 (3,70); λ_{\min} : 225 (4,37), 283 (3,40), 329 (3,69). - IR. (CCl₄): 3070, 2960, 1675, 1380, 1220, 1190, 1140, 895. - ¹H-NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,96 (br. *d*; *J* (11,10) = 8 Hz, H an C(11)); 7,75-7,55 (*m*, darin *d*; *J* (6,7) = 8 Hz, arom. H an C(6) oder C(7) und 1 weiteres arom. H); 7,50-7,20 (*m*; 2 arom. H); 7,01 (br. *s*; H an C(1)); 6,97 (*d*; *J* (6,7) = 8 Hz, H an C(6) oder C(7)); 5,25 (br. *s*; H an C(3)); 2,02 und 2,04 (je br. *s*; CH₃ an C(2) und C(4)). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 152,9 (C(4)); 155,9 (C(5)); 115,0 (C(3)); 138,2; 131,6; 131,4; 129,7; 128,4; 126,5; 125,3; 124,9; 123,7; 122,6; 121,4 (C(1), C(2) und arom. C); 24,4; 20,3 (CH₃ an C(2) und C(4)). - MS.: 222 (M⁺, 100), 207 (15), 194 (8), 182 (52), 179 (60), 165 (15), 152 (22). C₁₆H₁₄O (222,28) Ber. C 86,45 H 6,34% Gef. C 86,29 H 6,36%

1-(2'-Methyl-pent-1'-en-4'-inyl)-2-naphthol ((E)-45). Schwach gelbliches Öl vom Sdp. 100°/0,005 Torr. - IR. (CCl₄): 3545, 3075, 2930, 2230, 1630, 1600, 1470, 1210, 1145. - NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,70-6,90 (*m*; 6 arom. H); 6,70 (br. *s*; H an C(1')); 5,03 (br. *s*; OH); 1,99 (*s*; CH₃ an C(4')); 1,69 (*d*; *J* (CH₃, 1') = 2 Hz, CH₃ an C(2')).

9.2.: 153,3 mg (0,685 mmol) (E)-44/(E)-45 wurden mit 280 mg (ca. 1,3 mmol) Kaliumcarbonat in 5 ml Sulfolan während 10 Min. unter Stickstoff auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan/Äther ausgeschüttelt und die organische Phase eingengt. Auftrennung des Rückstandes durch präp. DC. mit Pentan/20% Äther und anschliessende Destillation ergab 23 mg (15%) des Oxepins 43. Die gas-chromatographische Ausbeute an 43 wurde in einem analytischen Versuch ermittelt und betrug 19%. Neben 43 entstand ein sehr instabiles Produkt, das nicht identifiziert wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Claisen & E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 449, 81 (1926).
 [2] a) A. Nickon & B. R. Aaronoff, J. org. Chemistry 29, 3014 (1964); b) M. M. Ballantyne, R. D. H. Murray & A. B. Penrose, Tetrahedron Letters 1968, 4155; M. M. Ballantyne, P. H. McCabe & R. D. H. Murray, Tetrahedron 27, 871 (1971).
 [3] K. Schmid, P. Fahrni & H. Schmid, Helv. 39, 708 (1956).

- [4] *W. M. Lauer & D. W. Wujciak*, J. Amer. chem. Soc. 78, 5601 (1956).
- [5] a) *H.-J. Hansen & H. Schmid*, Chem. in Britain 5, 111 (1969); b) *id.*, Chimia 24, 89 (1970); c) *H.-J. Hansen* in B. S. Thyagarajans «Mechanism of Molecular Migrations», Interscience Publishers, New York, 1971, Vol. 3, p. 177.
- [6] a) *P. Fahrni & H. Schmid*, Helv. 42, 1102 (1959); b) *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 52, 335 (1969).
- [7] *Th. Koenig & H. Fischer* in *J. K. Kochis* «Free Radicals», J. Wiley, New York, London 1973, Vol. 1, p. 157.
- [8] *W. Haegle & H. Schmid*, Helv. 41, 657 (1958).
- [9] *K. Fries & K. Irellstedt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 709 (1921).
- [10] *K. Takeda & H. Osaka*, J. pharm. Soc. Japan 75, 210 (1955); vgl. Chem. Abstr. 49, 8242d (1955).
- [11] *R. Stoermer*, Liebigs Ann. Chem. 312, 237 (1900); *J. R. Collier, M. K. M. Divania & J. Hill*, J. chem. Soc. (C) 1970, 155.
- [12] *R. Wehrli, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv., in Vorbereitung.
- [13] *D. Y. Curtin, R. J. Crawford & M. Wilhelm*, J. Amer. chem. Soc. 80, 1391 (1958).
- [14] *E. N. Marvell, R. J. Dupzyk, J. L. Stephenson & R. Anderson*, J. org. Chemistry 25, 608 (1960).
- [15] a) *A. T. Bloomquist & E. J. Moriconi*, J. org. Chemistry 26, 3761 (1961). b) *J. Zsindely*, Dissertation Universität Zürich 1971. c) *U. Koch-Pomeranz*, Diplomarbeit Universität Zürich 1971.
- [16] *R. E. Harmon, H. N. Subbarao, S. K. Gupta & G. Slomp*, Syn. Commun. 1, 117 (1971).
- [17] *P. Hong, K. Sonogashira & N. Hagihara*, Tetrahedron Letters 1971, 1105.
- [18] *A. A. Frost & R. G. Pearson*, «Kinetics and Mechanism», 2nd Edition, J. Wiley, New York, London, 1961, p. 166.
- [19] *J. M. Conia & P. Le Perchee*, Bull. Soc. chim. France 1966, 273.
- [20] *H. L. Goering & R. R. Jacobson*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958).
- [21] *H. M. Frey & R. K. Solly*, Trans. Farad. Soc. 64, 1858 (1968).
- [22] *H. M. Frey & R. K. Solly*, Trans. Farad. Soc. 65, 1372 (1969).
- [23] *E. G. Foster, A. C. Cope & F. Daniels*, J. Amer. chem. Soc. 69, 1893 (1947).
- [24] *W. v. E. Doering & W. R. Roth*, Tetrahedron 18, 67 (1962); Angew. Chem. 75, 27 (1963).
- [25] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, Tetrahedron 30, 1959 (1974).
- [26] *R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 14 (1973).
- [27] *J. Green & D. McHale*, Chemistry and Ind. 1964, 1801.
- [28] *H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen*, XXIIRD International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Butterworths, London 1971, Vol. 1, p. 251.
- [29] *U. Koch-Pomeranz, M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv., in Vorbereitung.
- [30] *E. N. Marvell, B. Richardson, R. Anderson, J. L. Stephenson & T. Crandall*, J. org. Chemistry 30, 1032 (1965).
- [31] a) *F. Sondheimer & A. Shani*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964); b) *E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer & W. A. Böll*, Angew. Chem. 76, 785 (1964).
- [32] *H. Günther & G. Jikeli*, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).
- [33] *J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 56, 2796 (1973).
- [34] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [35] *L. Claisen*, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3157 (1912).
- [36] *L. Claisen & O. Eisleb*, Liebigs Ann. Chem. 401, 21 (1913).
- [37] *D. S. Tarbell*, Org. Reactions 2, 1 (1944).
- [38] *E. R. Wagner*, Org. Preparations & Procedures 2, 59 (1970).